



## 저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

리튬이온전지용 탄소계 음극소재의  
개질에 의한 용량증대

Capacity Enhancement of Carbonaceous Anode Materials  
by Structural Modifications for Lithium Ion Batteries

2013년 2월

서울대학교대학원  
화학생물공학부  
조 용 남

리튬이온전지용 탄소계 음극소재의  
개질에 의한 용량증대

Capacity Enhancement of Carbonaceous Anode Materials  
by Structural Modifications for Lithium Ion Batteries

지도교수 오 승 모

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함

2012년 10월

서울대학교 대학원

화학생명공학부

조 용 남

조 용 남의 공학박사 학위논문을 인준함

2012년 12월

위 원 장 \_\_\_\_\_ (인)

부 위 원 장 \_\_\_\_\_ (인)

위 원 \_\_\_\_\_ (인)

위 원 \_\_\_\_\_ (인)

위 원 \_\_\_\_\_ (인)

## 초 록

리튬이온전지의 음극소재로 사용되는 소프트카본과 천연흑연의 개질을 통한 가역용량을 증대에 대해 알아보았다. 소프트카본은 전구체인 코크스에 인산을 각각 2, 4.5, 10 wt%의 비율로 혼합하여 900 °C, N<sub>2</sub> 분위기에서 열처리하는 방법으로 개질하였다. 인산처리로 인이 입자표면에서 1 μm 정도의 깊이까지만 분포하였으며, XPS로 측정된 인의 결합에너지(P 2p)는 128 ~ 136 eV로 PO<sub>x</sub> (0 < x ≤ 4)의 산화상태임을 확인하였다. 또한 탄소, 산소, 인의 XPS 측정 결과로부터 C-O-P 결합이 형성되었으며, 이 결합은 인산처리 함량에 비례하여 증가하는 것을 확인하였다. 인산처리한 소프트카본은 900 °C에서 열처리한 소프트카본에 비해 가역용량이 336 mAh g<sup>-1</sup>에서 394 (2 wt%), 424 (4.5 wt%), 436 (10 wt%) mAh g<sup>-1</sup>로 증가하였다. 가역용량 증가는 인산처리로 인해 형성된 C-O-P 결합이 열처리 과정동안 흑연 층의 성장을 억제하여 결정격자의 크기가 작은 domain이 형성되었으며, 이로 인해 domain과 domain 사이에 리튬이온이 가역적으로 저장·탈리될 수 있는 나노 기공이 형성되는 것임을 TEM 분석을 통해 확인하였다. 이렇게 형성된 나노 기공에 저장·탈리되는 리튬이온은, 충전 시 0~0.1 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전위 영역에서 삽입되며, 방전 시에는 0.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이상의 전위에서 탈리되는 것을 충전 종료 전위별 실험을 통해 확인하였다.

천연흑연은 5 C의 전류 값으로 방전할 때의 가역 용량을 증대시키기 위해 평균 입자 크기가 5 μm인 미립자 흑연을 원료로 사용하였으며, 석유계 피치를 바인더로 사용하여 미립자를 뭉치게 하는 조립화 방법을 개발하였으며, blending 조립화와 kneading 조립화의 2가

지 방법으로 조립화 흑연을 제조하였다. 조립화 흑연은 미립자 흑연에 비해 비표면적은 감소하였고, 평균 입자 크기는 8~10  $\mu\text{m}$  정도로 증가하였으며, 탭밀도는 0.22  $\text{g cm}^{-3}$ 에서 0.66 (blending), 0.84  $\text{g cm}^{-3}$  (kneading)으로 증가하였다. Kneading 조립화 흑연이 높은 탭밀도를 나타내는 것은 입자 내부에 빈 공간이 없는 치밀한 구조를 나타내어, 입자 내부에 빈 공간이 있는 blending 조립화 흑연보다 높다는 것을 입자 단면 관찰을 통해 확인하였다. 조립화 흑연의 0.2 C 방전 용량은 미립자 흑연(366  $\text{mAh g}^{-1}$ )에 비해 354 (blending), 358  $\text{mAh g}^{-1}$  (kneading)으로 감소하였는데, 이는 피치로부터 형성된 소프트카본에 의한 것임을 확인하였고, 비표면적 감소로 인해 충방전 효율은 84.9 %에서 87.5 (blending), 88.0 % (kneading)으로 증가하는 것을 확인하였다. 5 C 전류 값으로 방전하였을 때 방전 용량은 미립자 흑연이 295  $\text{mAh g}^{-1}$ , blending 조립화 흑연이 296  $\text{mAh g}^{-1}$ , kneading 조립화 흑연이 317  $\text{mAh g}^{-1}$ 로 확인되어, 조립화로 입자 크기가 증가하여도 5 C 방전 용량은 증가하는 것을 확인하였다. 특히 상용화된 구형의 천연흑연(평균 입자 크기 15  $\mu\text{m}$ )의 5 C 방전 용량이 203  $\text{mAh g}^{-1}$ 에 비해 크게 증가하는 것을 확인하였다. 또한 충전된 흑연의 열안정성을 확인할 결과, 비표면적 감소와 피치로부터 형성된 소프트카본의 영향으로 SEI 분해 발열량이 미립자 흑연에 비해 감소하고, 흑연 구조 붕괴에 의한 발열 반응의 onset temperature가 증가하는 것을 확인하여, 조립화 흑연의 열안정성이 개선되었음을 알 수 있었다.

주요어 : 리튬이온전지, 음극소재, 개질, 용량증대, 천연흑연, 소프트카본

학 번 : 2002-21411

성 명 : 조 용 남

## List of Figures

- Fig. 1. Kinds of secondary batteries and comparison of their energy densities.
- Fig. 2. Application areas of lithium ion batteries according to the energy density.
- Fig. 3. Schematic figures for the principle concept of operation in insertion electrode-based rechargeable lithium ion batteries.
- Fig. 4. Three different kinds of lithium ion batteries and their compositions of each components (anode, cathode, and separator).
- Fig. 5. Classification of carbon materials according to their structural characteristics.
- Fig. 6. Schematic diagrams for synthetic methods of pristine and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -treated soft carbon.
- Fig. 7. Schematic diagrams for synthetic processes of granulated graphites; (a) blending method and (b) kneading method.
- Fig. 8. Franklin model for the explanation soft carbon structure.
- Fig. 9. Characteristics change of soft carbons due to heat treatment temperature; (a) d002 and (b) capacity.
- Fig. 10. FIB-ESEM images of pristine and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -treated soft carbons;

(a) SC, (b) SC-HPO-1, (c) SC-HPO-2, and (d) SC-HPO-3.

Fig. 11. HRTEM images of SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3. Inset images shows the electron diffraction patterns measured at each particles.

Fig. 12. X-ray diffraction patterns for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

Fig. 13. Raman spectrum for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

Fig. 14. (a) TEM image of cross-section of SC-HPO-2 prepared by FIB, (b) EDS spectrum measured at 5 points on the cross-section of SC-HPO-2, and (c) atomic ratio of phosphorus measured at SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

Fig. 15. XPS spetrums of P 2p for SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3 after Ar<sup>+</sup> etching during (a) 0 sec, (b) 1800 sec, and (c) 3600 sec.

Fig. 16. The atomic ratio of phosphorus for SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3, calculated from XPS spectrums measured after Ar<sup>+</sup> etching for 3600 sec.

Fig. 17. Deconvolution XPS results of SC-HPO-1 measured at XPS after Ar<sup>+</sup> etching during 3600 sec; (a) C 1s, (b) O 1s, and (c) P 2p.

Fig. 18. Cross-sectional HRTEM images for (a) SC and (b) SC-HPO-3. FFT patterns for (c) SC and (d) SC-HPO-3 obtained from

each cross-sectional images. Inverse FFTs of (e) SC and (f) SC-HPO-3 obtained by selecting the mask shown the Fig. 18. (c). The yellow color was superimposed on IFFT by using ImageJ software.

Fig. 19. First Charge-discharge curves tested at 0.2 CmA current for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

Fig. 20. Differential capacity plots of first discharge curve for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

Fig. 21. Discharge capacities of SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3 according to voltages. Cross check represents the capacity from 0 to 2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), right check from 0 to 0.5 (vs. Li/Li<sup>+</sup>), and left check from 0.5 to 2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>).

Fig. 22. Differential capacity plots for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3 during 2<sup>nd</sup> charge.

Fig. 23. Voltage profiles according to the different charge cut-off voltages for (a) SC, (b) SC-HPO-1, (c) SC-HPO-2, and (d) SC-HPO-3. Charge cut-off voltages were 0.005, 0.025, 0.05, 0.075, and 0.1 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), respectively.

Fig. 24. Differential capacity plots of first discharge voltage curves due to the different charge cut-off voltages for (a) SC, (b) SC-HPO-1, (c) SC-HPO-2, and (d) SC-HPO-3. Charge cut-off voltages were 0.005, 0.025, 0.05, 0.075, and 0.1 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), respectively.



- Fig. 25. Cyclic performance of SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3 at 0.5 CmA current for 20 cycles.
- Fig. 26. Differential capacity plots of 20<sup>th</sup> discharge voltage curves for SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.
- Fig. 27. Rate-capabilities for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3 measured at 0.2, 0.5, 1, and 2 CmA currents.
- Fig. 28. Accumulative specific capacities for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3 during (a) charge and (b) discharge. These results were measured by EVS test.
- Fig. 29. EVS results for SC-HPO-1 during 1<sup>st</sup> charge and discharge. I, II, and III represent for the reaction voltage during charge and IV, V, and VI during discharge.
- Fig. 30. Visualization of electrochemical reaction between lithium ions and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-treated soft carbon during charge and discharge.
- Fig. 31. Schematic figures for micro-structures of (a) pristine soft carbon and (b) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-treated soft carbon at 900 °C. And (c) figure for the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-treated soft carbon with formed nano-pore near surface of particle.
- Fig. 32. Structure of graphite; hexagonal structure and ABAB stacking of graphene layers with interlayer spacing of 0.3354 nm.
- Fig. 33. Schematic figure of SEI on the anode materials; inorganic and organic compounds are formed by decomposition of electrolyte.

Fig. 34. Thermal properties of pitch used at granulation processes; (a) TGA and (b) DSC results.

Fig. 35. Particle size distributions of NG-5 and granulated graphite prepared by blending granulation process according to the amount of pitch.

Fig. 36. Voltage profiles of soft carbon heat treated at different temperature range from 700 to 1200 °C.

Fig. 37. XRD patterns for NG-5, NG-B, NG-K, NG15, and AG5C.

Fig. 38. FE-SEM images for graphites; (a) NG-5, (b) NG-B, (c) NG-K, (d) NG15, and (e) AG5C.

Fig. 39. Particle size distributions for NG-5, NG-B, and NG-K.

Fig. 40. Cross-sectional images for fine and granulated graphite; (a) NG-5, (b) NG-B, and (c) NG-K.

Fig. 41. Charge-discharge curves of first cycle for NG-5, NG-B, and NG-K.

Fig. 42. Comparison of discharge capacities according to the current densities of NG-5, NG-B, NG-K, NG15, and AG5C.

Fig. 43. Cyclic performances for NG-5, NG-B, and NG-K during 50 cycles at current density of 0.5 CmA.

Fig. 44. Cyclic performances of full cell employing NG-B and NG15 anodes and LiFePO<sub>4</sub> cathode at current density of 1 CmA.

Fig. 45. DSC results for NG-5, NG-B, NG-K, and NG15 at the temperature range from 80 °C to 400 °C.

Fig. 46. DSC results for NG-5, NG-B, NG-K, and NG15 at the temperature range from 80 °C to 200 °C.

## List of Tables

Table 1. The physical properties of SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

Table 2. The crystallite size and  $d(002)$  calculated from XRD results and  $I_d/I_g$  from raman of SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

Table 3. The electrochemical properties of SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3 at first cycle.

Table 4. Electrochemical properties of soft carbon at first cycle. Soft carbon is heat treated from pitch at 1000 °C.

Table. 5. Results of surface area, particle size, and tap density of graphites.

Table 6. Electrochemical properties of NG-5, NG-B, NG-K, NG15, and AG5C.

Table 7. Thermal properties of charged graphite electrode.

# 목 차

초록 .....	i
<b>List of Figures .....</b>	<b>iii</b>
<b>List of Tables .....</b>	<b>ix</b>
<b>1. 서론 .....</b>	<b>1</b>
<b>2. 문헌연구 .....</b>	<b>7</b>
2.1. 리튬이온전지의 역사 .....	7
2.2. 리튬이온전지의 작동 원리 .....	8
2.3. 리튬이온전지의 구성 .....	10
2.3.1. 양극재료 .....	10
2.3.1.1. $\text{LiCoO}_2$ 양극물질 .....	12
2.3.1.2. $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극물질 .....	13
2.3.1.3. $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 양극물질 .....	14
2.3.1.3. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 스피넬 양극물질 .....	14
2.3.1.5. $\text{LiFePO}_4$ 양극물질 .....	16
2.3.2. 음극재료 .....	16
2.3.2.1. 탄소계 음극물질 .....	17
2.3.2.2. 합금계 음극물질 .....	20
2.3.2.3. 산화물계 음극물질 .....	21
2.3.3. 전해질 재료 .....	23
2.3.4. 분리막 재료 .....	24
<b>3. 실험방법 .....</b>	<b>26</b>
3.1. 음극물질의 제조 .....	26
3.1.1. 인산 처리한 소프트카본의 제조 .....	26
3.1.2. 조립화 흑연의 제조 .....	28

3.2. 음극물질의 구조적 특성 분석 .....	29
3.2.1. 음극물질의 물성 분석 .....	29
3.2.2. 음극물질의 구조 분석 .....	29
3.3. 전지의 제작 .....	31
3.3.1. 음극 전극의 제작 .....	31
3.3.2. 반쪽 전지의 제작 .....	32
3.3.3. 완 전지의 제작 .....	32
3.4. 전기화학 특성 분석 .....	33
3.4.1. 충·방전 실험 .....	33
3.4.2. 완 전지 평가 .....	34
3.4.3. Electrochemical Voltage Spectroscopy (EVS) 실험 .....	35
3.5. 조립화 흑연의 열적 특성 분석 .....	35
<b>4. 결과 및 고찰 .....</b>	<b>37</b>
4.1. 인산 처리한 소프트카본의 특성 .....	37
4.1.1. 인산 처리한 소프트카본의 구조적 특성 .....	41
4.1.2. 인산 처리한 소프트카본의 전기화학적 특성 .....	59
4.1.3. 구조적 특성과 전기화학적 특성의 연관성 .....	74
4.2. 조립화 흑연의 특성 .....	83
4.2.1. 조립화 흑연의 제조 .....	87
4.2.2. 조립화 흑연의 구조적 특성 .....	94
4.2.3. 조립화 흑연의 전기화학적 특성 .....	104
4.2.4. 조립화 흑연의 열적 특성 .....	112
<b>5. 결론 .....</b>	<b>118</b>
<b>참고문헌 .....</b>	<b>120</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>126</b>

## 1. 서 론

이차전지는 화학에너지와 전기에너지의 가역적인 상호변화를 이용해 충전과 방전을 반복할 수 있는 화학전지이다. 지금까지 개발되어 상용화된 이차전지에는 납축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지, 리튬이온전지가 있으며, 이 중에서 리튬이온전지는 가볍고 전기화학적 표준 전위가 높은 리튬을 활물질로 이용하여 가장 높은 작동 전압 ( $\sim 4$  V)을 나타내어 이차전지 중에서 가장 높은 에너지밀도를 구현할 수 있다(그림 1).[1, 2] 리튬이온전지는 1991년 Sony에 의해 처음으로 상용화된 이후 주로 휴대폰, 노트북, 모바일 IT 제품 등의 전력원으로 사용되어 왔으며, 현재는 모바일 IT 산업의 핵심 부품으로 자리매김하고 있다. 더욱이 최근에는 화석연료의 사용에 따른 지구 온난화 문제가 대두되면서 화석연료의 대체 에너지원으로 주목을 받고 있다. 그림 2에 나타낸 바와 같이 리튬이온전지는 micro thin film battery로 대표되는 초소형 전지부터 전기자동차 (electrical vehicle, EV)와 전력저장 (energy storage system, ESS) 등의 중대형 전지산업까지 광범위하게 사용 영역을 넓혀가고 있다. 이에 따라 각 산업에서 요구되는 특성을 충족시키는 리튬이온전지를 개발하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.[3-5] 리튬이온전지가 사용되는 제품의 특성에 따라 요구되는 성능은 다르며, 특히 에너지 밀도, 출력, 수명, 안전성, 경제성 등이 크게 고려된다. 전지의 성능은 리튬이온을 가역적으로 삽입·탈리하는 반응하여 리튬이온을 저장하는 양극과 음극물질에 의해 크게 좌우된다. 양극과 음극물질의 성능과 리튬이온전지의 성능과의 연관성은 다음과 같다. i) 에너지 밀도는 양극과

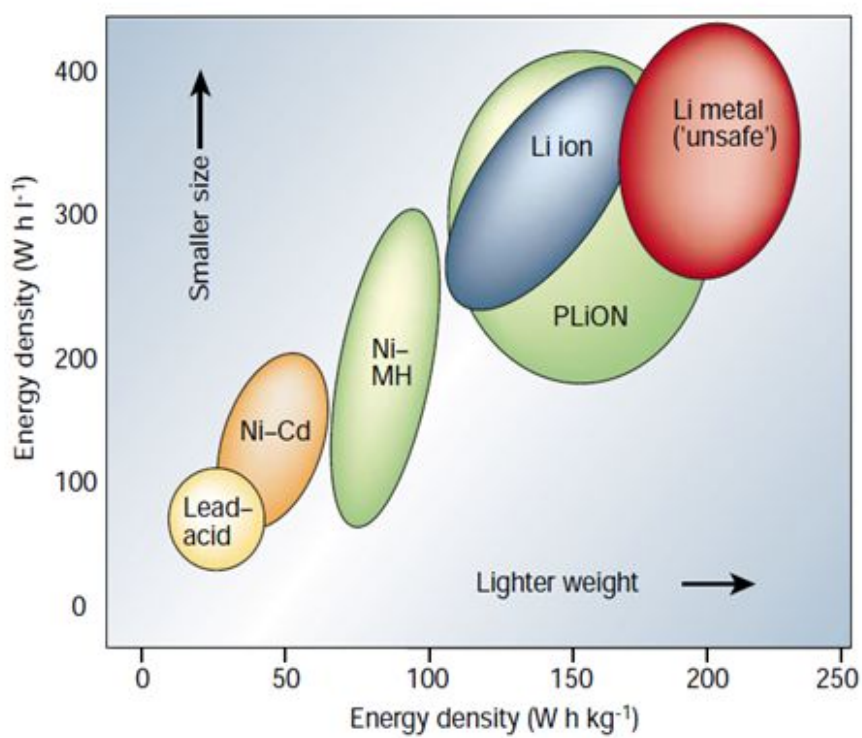


Fig. 1. Kinds of secondary batteries and comparison of their energy densities.



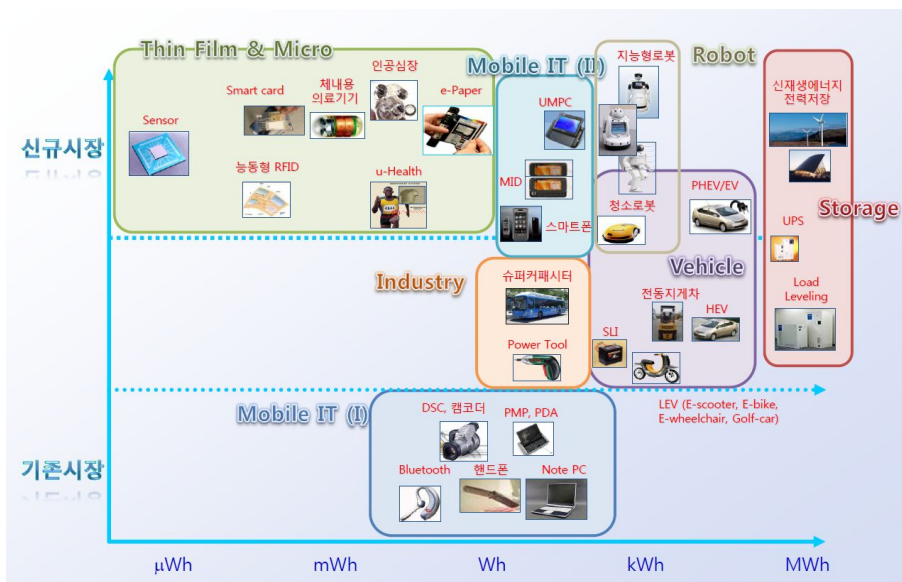


Fig. 2. Application areas of lithium ion batteries according to the energy density.

음극물질의 단위 무게당, 부피당 리튬이온을 저장하는 능력과 두 물질간의 표준산화화원 전위 차이에 의해 결정된다. ii) 출력 특성은 양극과 음극물질의 전도성과 물질 내에서의 리튬이온 이동 속도에 영향을 받는다. iii) 수명 특성은 리튬이온과의 양극, 음극물질 사이에 일어나는 삽입·탈리 반응의 가역성과 관련이 있다. iv) 안전성은 양극과 음극물질의 충·방전 상태에 따른 열적 특성에 영향을 받는다. 이와 같이 양극과 음극물질은 리튬이온전지의 성능에 직접적인 영향을 주는 구성 요소이기 때문에 리튬이온전지의 개선을 위한 연구 방향은 기존 물질의 개선이나 새로운 물질의 개발에 집중되어 왔다.

리튬이온전지의 음극물질로 처음으로 연구된 물질은 리튬금속이다. 리튬금속의 표준 전극전위는  $-3.04 \text{ V (vs. SHE)}$ 이고 이론용량은  $3860 \text{ mAh g}^{-1}$ 로 다른 음극물질에 비해 가장 높은 에너지밀도를 나타낸다. 하지만 유기 전해액 내에서 열역학적으로 불안정하고, 충·방전을 반복할 때 수지상 (dendrite)으로 성장하는 특징이 있다. 특히 반복된 충·방전으로 생성되는 수지상은 리튬금속에서 이탈되어 충·방전 효율과 용량을 감소시키며, 양극과 직접적인 접촉으로 내부단락을 일으켜 전지의 안정성에 직접적인 영향을 준다. 이러한 리튬금속의 낮은 충방전 효율과 안정성을 극복하기 위하여 리튬이 이온상태로 반응을 할 수 있는 탄소계 물질과 금속계 물질의 연구가 진행되었으며, 처음으로 상용화된 리튬이온전지에는 탄소계 물질이 음극물질로 사용되었다.

탄소계 물질은 리튬이온전지가 처음으로 상용화된 이후 현재까지 가장 많이 사용되고 있으며, 현재는 가역 용량이 높고 생산 단가가 낮은 천연 흑연이 가장 많이 사용되고 있다. 하지만 천연 흑연의 리

론 용량은  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ 로 제한적이며, 고결정성의 구조적 특성으로 출력 특성이 좋지 않으며, 전해액과의 부반응으로 장수명 특성이 저하되고 열적 안전성이 나쁘다는 단점이 있다. 특히 최근에 리튬이온 전지가 기존의 휴대용 전원기기에서 전동공구(power tool), EV, ESS 등으로 그 사용영역이 확장됨에 따라 고용량, 고출력, 고안전성의 리튬이온전지의 개발에 대한 요구가 증가하고 있어, 천연 흑연에 대한 개선과 이를 대체할 수 있는 새로운 물질의 개발에 대한 필요성이 증대하고 있다. 천연 흑연의 출력과 장수명 특성에 대한 단점을 해결하기 위해 다음과 같은 연구가 진행되었다. i) 나노 구조를 가지는 흑연 소재의 개발,[6-8] ii) 금속 산화물, 산, 화합물 등으로 표면을 개질한 천연 흑연의 개발,[9-13] iii) 천연 흑연의 표면을 다른 탄소계 물질로 코팅하는 방법 등이 있다.[14,15] 이 중에서 탄소계 물질로 천연 흑연을 코팅하는 방법이 비표면적, 탭밀도, 입자 크기 등의 물성을 제어하는데 유리하고 이를 통해 전기화학적 성능의 개선에 효과적이어서 가장 많이 진행된 연구이다.

소프트카본은 일반적으로 석유계 피치나 코크스를  $700 \sim 1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 열처리한 것을 말하며, nano domain의 결정 구조로 발달한 비정질의 구조적 특성을 나타낸다. 또한  $2500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 열처리하면 흑연 구조로 변하는 특징이 있다. 소프트카본의 미세구조는 열처리 온도에 따라 달라지며, 이로 인해 열처리 온도에 따른 소프트카본의 구조적 특성과 전기화학적 반응 특성에 대한 보고가 많이 되었다.[16-18] 특히  $700 \sim 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  온도에서 열처리한 소프트카본은 흑연의 이론 용량인  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ 보다 높은 방전 용량을 나타내어 소프트카본의 구조적 특성과 리튬 이온과의 반응 기구에 대한 연구 결과가 보고되었다. Sato et al.은 HRTEM과  $^7\text{Li-NMR}$  분

석으로 리튬 이온의 저장 공간인 extra covalent site에 대해 보고하였으며,[19] Dahn et al.은 700 °C에서 열처리한 소프트카본 내에 존재하는 수소에 리튬 이온이 결합하여 방전 용량이 증가하였다고 보고하였고,[20] NMR 분석으로 충전 상태의 소프트카본에 저장된 리튬은 ionic state임이 Tatsumi et al.에 의해 보고되었다.[21] 또한 전구체 종류에 따른 소프트카본의 전기화학적 특성에 대한 연구도 많이 진행되었다.[22-25] 하지만 700~800 °C에서 열처리한 소프트카본은 가역 용량이 높아 주목을 많이 받았지만 출력과 수명 특성이 우수하지 못하여 아직까지는 리튬이온전지의 음극 소재로는 사용되지 못하고 있는 상황이며, 현재 음극 소재로 사용되는 소프트카본은 가역 용량이 250 mAh g<sup>-1</sup>이하로 제한적이어서 소프트카본의 전기화학적 성능을 개선시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서는 탄소계 재료인 소프트카본과 천연 흑연의 개질을 통해 가역용량을 증대시키기 위한 연구를 수행하였으며, 개질로 인한 소프트카본과 천연 흑연의 구조적 특성 변화와 이와 연관된 전기화학 특성 변화에 대해 알아보았다. 소프트카본의 개질에 대한 연구에서는 소프트카본의 전구체인 코크스와 인산을 혼합하여 열처리하는 과정으로 제조된 소프트카본의 가역용량 변화에 대해 알아보았고, 인산 처리로 인한 소프트카본의 구조적 특성 변화와 전기화학적 반응 특성의 연관성에 대해 알아보았다. 천연 흑연은 평균 입자 크기가 5 µm인 흑연을 피치와 함께 두 가지 조립화 방법으로 조립화 흑연을 제조하였고, 제조 방법에 따른 조립화 흑연의 물성과 전기화학적 반응 특성과의 연관성에 대해 알아보았다. 또한 조립화 흑연의 열안정성에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 문헌연구

### 2.1. 리튬이온전지의 역사

1800년 이탈리아의 Volta가 서로 다른 금속간의 기전력에 의한 전기의 흐름을 발견하고 현대적인 전지를 보고한 이후 많은 전지 시스템의 개발이 이루어져 왔다. 리튬은 원자량이 작아  $3860 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 높은 이론 용량값과 표준 환원전위가  $-3.04 \text{ V (vs. SHE)}$ 로 가장 낮은 값을 가지고 있어 높은 에너지를 구현할 수 있는 음극 소재로 주목을 받아왔지만, 안정성 문제로 인하여 1950년대부터 연구가 시작되었다. 최초의 리튬이온전지는 Exxon사에서 코인형 전지로 개발한 제품이며 양극물질로는  $\text{TiS}_2$ , 음극물질로는 리튬금속을 사용하였다. 하지만 리튬금속의 가역성이 우수하지 못한 단점을 가지고 있었다. 1980년대 후반에는 Moly사에서 양극물질로  $\text{MoS}_2$ , 음극물질로 리튬금속을 사용한 전지를 상용화하였으나 리튬금속의 안정성 문제로 인한 시장사고로 상용화에는 성공하지 못하였다. 리튬금속을 음극물질로 사용한 전지를 리튬전지라 부르는데, 리튬금속은 충전 과정은 리튬금속 표면에 전착되는 데, 이때 수지상의 형태로 전착되어 충방전이 진행될수록 수지상의 리튬이 표면에서 이탈되어 음극의 용량 감소의 원인이 되고, 더욱이 수지상이 자라면서 분리막을 뚫고 양극물질과 접촉하여 내부 단락이 발생하면서 전지가 발화할 수 있는 원인이 되기도 한다. 이 문제점은 리튬금속을 사용하지 않고 충방전 시 리튬이온이 양극과 음극사이를 교대로 드나드는 반응의 원리를 이용한 “rocking chair batteries”란 개념이 Armand에 의해 소개 되면

서 해결되었다. 1991년 일본 Sony에서  $\text{LiCoO}_2$ 를 양극물질로, 탄소계 소재를 음극물질로 한 최초의 리튬이온전지를 개발하였다. 이 전지 시스템이 현재 사용되고 있는 리튬이온전지의 기본 형태이며, 이후 고분자 전해질을 사용하는 리튬폴리머전지 등이 개발되었다.

## 2.2. 리튬이온전지의 작동 원리

리튬이온전지는 전기화학적으로 리튬을 삽입·탈리할 수 있는 양극 및 음극물질과 리튬이온을 이송할 수 있는 매질로써 비양성자성 (aprotic) 극성 유기용매를 전해질로 사용한다. 양극에 리튬을 포함하고 있는 화합물을 사용하고 이 양극의 리튬은 충전 시에 양극으로부터 탈리하고 방전 시에 양극으로 삽입된다. 양극 및 음극 재료는 전위차가 클수록 고전압을 나타내며 리튬이온 전지의 경우 전지 전압은 양극재료와 음극재료에 삽입된 리튬의 전기화학적 전위의 차이로 표현할 수 있다. 리튬이온 전지의 고전위를 구현하기 위해서 전위차이가 큰 양극 및 음극 재료의 선정이 필요하며 상용 리튬이온 전지는 리튬에 대해 4 V급인 니켈, 코발트 또는 망간의 산화물을 양극재료로 사용하고 리튬에 대해 0 ~ 1 V급인 탄소재료를 음극재료로 사용하여 평균 전위차가 3.6 V로 높은 전지전압을 나타내고 있다. 충전시는 리튬이온이 양극에서 탈리하여 음극인 흑연의 층간으로 이동하고 방전시에는 흑연의 층간에서 리튬이온을 이동시켜 양극 층사이로 되돌아온다. 충방전에 따른 변화는 전극이나 전해액은 화학반응을 일으키지 않고 리튬이온이 두 전극 사이를 이동하는 것이다. 이러한 반응의 과정에 대한 모식도를 그림 3에 나타내었다

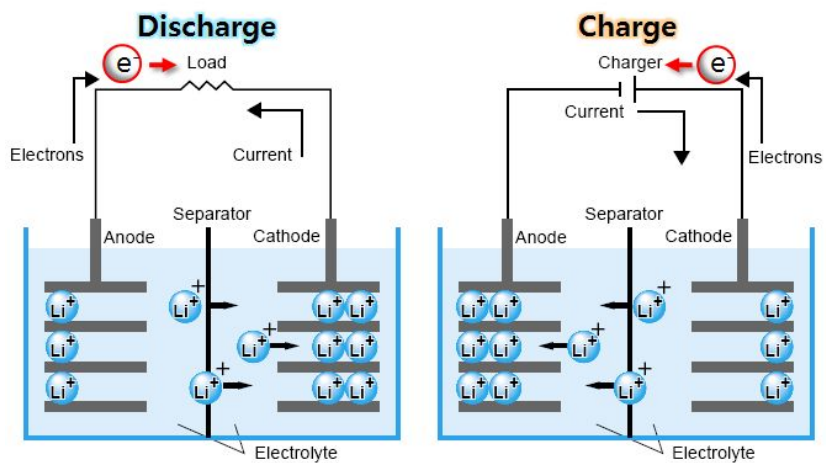


Fig. 3. Schematic figures for the principle concept of operation in insertion electrode-based rechargeable lithium ion batteries.

### 2.3. 리튬이온전지의 구성

리튬이온전지는 리튬이온을 주고 받는 양극물질과 음극물질, 리튬이온의 이동 매체인 전해질, 양극물질과 음극물질의 단락을 막아주는 분리막으로 구성되어 있으며 이들을 4대 핵심소재라 부른다. 그림 4에 나타난 바와 같이 리튬이온전지의 형태에 따라 각 물질의 종류와 조성이 다르게 사용되며, 각 구성 요소들이 조화를 이루면서 각각의 역할을 수행하여 전지를 작동시키게 된다.

#### 2.3.1. 양극재료

리튬이온 전지는 탄소재료를 음극으로 사용하고 양극에는 리튬을 함유하고 있는 화합물을 사용하는 것이 일반적이다. 1970년대 중반에 층상 화합물  $\text{TiS}_2$ 의 한쪽에 위치한 금속 결합 층에 전기화학적 산입 반응으로 리튬을 삽입·탈리시켜 리튬이온전지 양극이 된다는 것이 Whittingham에 의해 제안되었으며,[26] 1980년대에 들어서 미국의 Goodenough 그룹은 새로운 양극으로서  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  층상구조를 가지는  $\text{LiCoO}_2$ 가 4 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )를 넘는 충방전 전위를 보이는 활물질이 된다고 제안하였다.[27] 현재 양극 활물질의 대부분은  $\text{LiCoO}_2$ 가 사용되어 왔으나 최근에는 Co 이외의 전이금속을 사용하는 층상 산화물 들이 점차 시장을 대체 해가고 있다. 기본적으로 리튬이차전지에서 요구되는 양극물질이 가져야 할 활물질의 요건은 높은 방전 전압, 고용량, 고출력, 장수명, 안전성, 경제성 등이 있다.



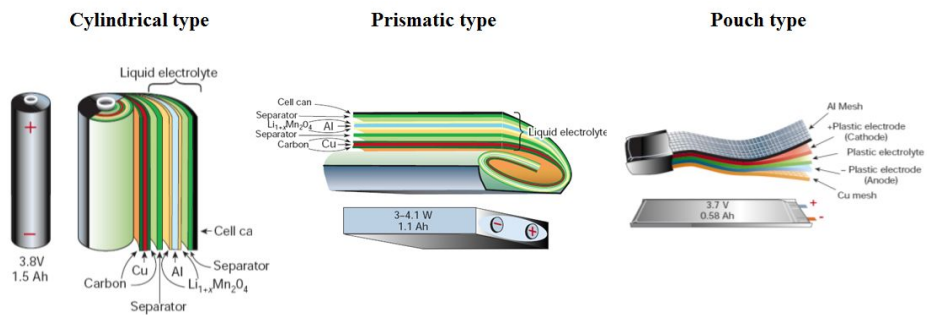


Fig. 4. Three different kinds of lithium ion batteries and their compositions of each components (anode, cathode, and separator).

### 2.3.1.1. LiCoO<sub>2</sub> 양극물질

리튬 이차 전지의 대표적인 양극 소재인 LiCoO<sub>2</sub>는 Goodenough 그룹에 의해 처음으로 소개되었으며, 1991년도에 이를 이용한 리튬 이차 전지의 성공적인 상업화로 인해 매우 큰 관심을 받았으며, 현재 까지도 추가적인 성능 개선을 위해 많은 연구가 이루어지고 있다. LiCoO<sub>2</sub>는 CoO<sub>2</sub>와 Li 층이 연속적으로 교차되는 층상의  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 구조를 가지고 있으며, R-3m 공간군의 ccp-packed O<sup>2-</sup> 격자구조에서 Co<sup>3+</sup>는 3a site에, Li<sup>+</sup>는 3b site에 위치하고 있다. LiCoO<sub>2</sub>의 이론용량은 모든 리튬 이온이 탈리 될 경우 274 mAh g<sup>-1</sup> 이지만, 실제로는 약 반 정도의 리튬 이온만이 가역적으로 삽입/탈리된다 ( $\leq 4.2$  V vs. Li/Li<sup>+</sup>). 리튬 이온이 반이상 탈리되게 되면 전극의 용량감소가 심각하게 발생하는데, 이러한 열화 현상은 리튬 이온이 적은 상의 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>의 결정 구조적 불안정성, 이로 인한 결정 구조 내에서의 산소 탈리 현상, 고전압에서의 전해액의 분해, 및 전해액에서의 Co 용출 등의 문제로 인해 발생하게 된다고 보고되고 있다.[28-30] 이러한 문제를 해결하기 위해서 이종 원소가 도핑된 LiM<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (M=Al, Cr)의 개발이 시도되었으며, 이를 통해 전기화학 성능이 개선되었다. 무엇보다 최근에 산화물 또는 phosphate를 LiCoO<sub>2</sub>표면에 코팅하여 가역용량, 수명특성 및 안정성을 크게 개선할 수 있음이 보고되었으며, 이로 인해 리튬 이온 전지의 표면 반응에 대한 관심이 폭발적으로 증가하게 되었다. 이러한 표면 코팅 방법은 다른 전극 소재에도 적용되어 폭발적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 LiCoO<sub>2</sub>의 높은 가격과 독성, 및 안정성 문제로 인하여 이를 대체하기 위한 많은 다른 양극 소재에 대해 관심이 집중되고 있으며, 특히 중대형 전

지의 경우  $\text{LiCoO}_2$ 가 적합하지 않기 때문에 이를 대체할 수 있는 양극소재의 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

#### 2.3.1.2. $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극물질

$\text{LiCoO}_2$ 의 단점을 보완하기 위해 제시된 대표적인 소재 중에 하나는  $\text{LiCoO}_2$ 와 같은 결정구조를 가지며, Co, Ni, Mn 금속이 solid solution 형태를 갖는  $\text{Li}[\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ )의 조성의 층상계 금속산화물이다. 그 중 하나인  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 는 2001년에 Ohzuku 그룹에 의해 처음 발표되었으며, 우수한 전기화학 성능과 흥미있는 구조적 특성으로 많은 주목을 받아왔다.[31] 이 소재는 비록 solid solution 형태이지만, Ni, Co, Mn이 각각 3+, 3+, 3+를 갖는 것이 아니라 2+, 3+, 4+의 산화수를 가지고 있다.  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 의 경우 충·방전 과정에서의 charge compensation mechanism에 대한 연구도 활발하게 진행되었다. 여러 가지 모델이 제시되었지만, Li이 탈리될 때 금속 site에서의 주된 전하 보상은  $\text{Ni}^{2+}$ 에서  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{4+}$ 로의 산화에 의해 일어나며, 이 때  $\text{Co}^{3+}$ 와  $\text{Mn}^{4+}$ 는 원래의 산화가를 유지한다. 또한 Li 탈리시 O site에서의 전하 보상이 발생하게 되는데 이는 Co의 존재와 연관되어 있다라고 보는 것이 일반적인 시각이라고 할 수 있다. 그러나 다른 모델에서는  $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 의 redox couple은  $0 \leq x \leq 1/3$ ,  $1/3 \leq x \leq 2/3$ ,  $2/3 \leq x \leq 1$ 에서 각각  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 과 관련되어 있다고 제시하고 있다.[32]

#### 2.3.1.3. $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 양극물질

차세대 양극 소재로써 크게 주목받고 있는 또 다른 산화물계 양극 소재는 composite structure로 불리는  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 이다.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  성분은 층상의 monoclinic (C2/m) 결정 구조를 갖으며, 리튬 층과 Li+Mn (1:2) 층이 순차적으로 적층되어 있는  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 의 구조라고 할 수 있다.  $\text{LiMO}_2$  성분은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 와  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  같은 일반적인 산화물 양극 소재로 구성할 수 있다. 이 소재의 가장 큰 장점은 activation process 이후 약 200-300 mAh g<sup>-1</sup> 정도의 매우 높은 가역용량을 발현할 수 있다는 것이다.  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 는 처음에는  $\text{LiMnO}_2$ 의 구조적인 안정성을 향상시키기 위해 3 ~ 4 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 영역에서 전기화학 반응성이 없는  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 와의 복합체로 고안되었었다. 그러나  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 는 화학적, 전기화학적 방법에 의해  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 제거되면서, 전기화학적으로 활성이 있는  $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_{3-(x/2)}$  ( $\text{MnO}_2$  at  $x=2$ )로 상 변환이 이루어 진다. 따라서 이러한  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  소재는 200 mAh g<sup>-1</sup> 정도의 높은 가역용량을 발현할 수 있게 되지만, 전기화학적 활성화 과정 ( $\text{Li}_2\text{O}$  leaching)과 관련된 높은 비가역 용량도 함께 발생하게 되는 단점을 갖는다.[33-35]

#### 2.3.1.4. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 스피넬 양극물질

전기자동차에 적용될 대표적인 주요 소재중의 하나는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  스피넬이다. 이 소재는 산화-환원 반응 과정에서  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 를 사용하게 되는데, 이는 화학적으로 안정하기 때문에 전지의 안정성이 향상되

고, 또한 3차원 구조로 출력 특성이 매우 우수하다. 게다가 Mn은 가격이 싸고 친환경적이라는 장점도 갖고 있다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 작동전압은 4.1 V이나, 같은 spinel 그룹의 치환된 형태인  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$  소재의 경우 작동전압은 4.7 V로써 고전압용 스피넬 구조 또한 많은 주목을 받고 있다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에서 리튬은 cubic-closed packed  $\text{O}^{2-}$ 격자에서 사면체의 8d site에 위치하고 있으며  $\text{Mn}^{3+}$ 는 팔면체의 16c site에 위치하고 있다. Spinel은 1990년대부터 지금까지 많은 연구가 진행되어 오고 있으며,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와 이중원소가 치환된 소재를 사용하여 전기화학 성능을 크게 향상시켰다.[36,37]

하지만 50 °C 이상의 온도에서 심각한 용량 열화문제를 보이는 치명적인 단점을 갖고 있다. 이러한 고온에서의 열화 현상에 대한 원인으로는 i)  $\text{Mn}^{3+}$ 의 Jahn-Teller distortion, ii) Mn용출, iii) 고온 충방전에서의 결정구조적 불안정성, iv) 싸이클이 진행됨에 따른 산소 결합 등이 제시되었으며, 이러한 원인들 중에서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 Mn 용출 문제가 가장 심각한 것으로 받아들여지고 있다.[38] Mn 용출은 유기 전해질 내에서 리튬 염의 가수분해로 인한 산성의 전해질 ( $\text{LiPF}_6$ 로부터 생성된 HF)이  $2\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ 의 disproportionation 반응을 통해 이루어지는 것으로 알려져 있다. 이러한 용출된 Mn이 양극 표면이나 음극 표면에서 비가역적 부반응을 유도함으로써 전지의 저항을 크게 증가시켜 전지 성능 저하의 원인이 된다. 이러한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 용출 문제를 완화시키기 위하여, Al을 치환하거나, 산화물계를 표면에 코팅하고, 혹은 전해액 첨가제를 사용하는 방법 등이 제시되었으며, 이를 통해 전기화학 특성에 많은 개선효과를 보였다. 하지만, 아직까지도 이러한 문제가 완벽하게 해결되지 않았기 때문에 이러한 용출 문제를 해결하기 위한 많은 연구가 필요하다고 할

수 있다.

#### 2.3.1.5. $\text{LiFePO}_4$ 올리빈 양극물질

대표적인 올리빈 양극재료는  $\text{LiFePO}_4$ 이며 철은 가장 풍부한 금속 중의 하나로 Co보다 저가이며 환경 친화적이다.  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 는 3.2 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  정도의 작동전압을 가지지만 다중산음이온  $\text{PO}_4^{3-}$ 로 대체함으로써 강한 P-O 공유결합에 의한 유발효과로 인해 약 3.4 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 의 전압을 얻을 수 있다. 또한, P-O간의 강한 공유결합으로 인해 높은 온도에서도 구조적으로 안정하다는 장점이 있다.  $\text{LiFePO}_4$ 의 이론 밀도는  $3.6 \text{ g cm}^{-3}$ 으로 다른 양극물질에 비해 상대적으로 낮은 편이며 이론 용량은  $170 \text{ mAh g}^{-1}$ 이다.[39]

$\text{LiFePO}_4$ 의 가장 큰 문제점 중의 하나는 전기 전도도가 낮다는 것이다. 이는  $\text{PO}_4^{3-}$ 와 같은 다중산 음이온을 포함한 재료들의 일반적인 특징이며, 충·방전시 심각한 분극 현상이 일어날 수 있을 뿐만 아니라 전극 내에서 도전체의 균일성이 확보되지 않으면 용량이 급격하게 나빠지게 된다.  $\text{LiFePO}_4$  입자의 전도성을 높이기 위해서는 입자 크기 조절, 탄소막의 표면 코팅, Nb 등과 같은 원소를 도핑하는 방법 등이 적용되고 있다.[40,41]

#### 2.3.2. 음극재료

리튬이온전지의 음극물질로 사용되기 위한 요구 조건에는 충·방전 반응이 낮은 전압에서 진행되어야 하고, 단위 무게당, 부피당 용량이 커야 하며, 충·방전 반응 속도가 빠르고, 뛰어난 수명 안전성과

높은 충·방전 효율 등이 있다. 이런 관점에서 표준 전극전위가 금속 중에서 가장 낮은 리튬의 용해, 전착 반응을 이용할 수 있는 리튬금속이 가장 적합한 물질이다. 하지만 리튬금속은 충전 시에 수지상으로 자라나 분리막을 뚫고 양극과 단락되는 문제가 발생하여 전지의 안전성에 취약한 단점이 있다. 또한 수지상의 리튬은 방전 시에 전극에서 이탈되어 전지 반응에 기여하지 못하여 (dead lithium) 전지의 수명 특성이 저하되는 문제점이 있다. 이러한 금속 리튬전극의 낮은 충방전 효율과 안정성을 극복하기 위하여 대안들이 제기되었으며 탄소계, 합금계, 산화물 물질 등이 보고되었다.

#### 2.3.2.1. 탄소계 음극물질

그림 5에 나타내었듯이 탄소는 결정성에 따라 크게 흑연계 탄소와 비흑연계 탄소의 두 가지로 구분할 수 있다. 흑연계 탄소는 자연계에서 얻어지는 천연흑연과, 2500 °C 이상의 열처리를 통해 얻어지는 인조흑연으로 구분할 수 있다. 비흑연계 탄소는 2500 °C 이상의 열처리를 통해 결정성이 흑연에 가까워지고 결정의 크기도 커지는 흑연화 과정을 거쳐 흑연으로 변하는 소프트카본과 2500 °C 이상의 열처리에 도 흑연화 과정을 거치지 않고 결정성이 낮은 상태를 유지하는 하드카본으로 구분된다. 일반적으로 코크스나 메조페이즈계 피치 등을 열처리하여 제조한 것을 소프트카본이라 하며, 열경화성 수지, 등방성 피치, PAN (polyacrylonitrile)계 탄소 섬유 등을 열처리한 것이 하드카본의 종류이다.[42]

흑연은 그래핀 층이 ABAB 순서로 적층된 hexagonal 구조이며, 리튬이온이 흑연 층간에 삽입·탈리되는 intercalation 반응으로 리튬-흑

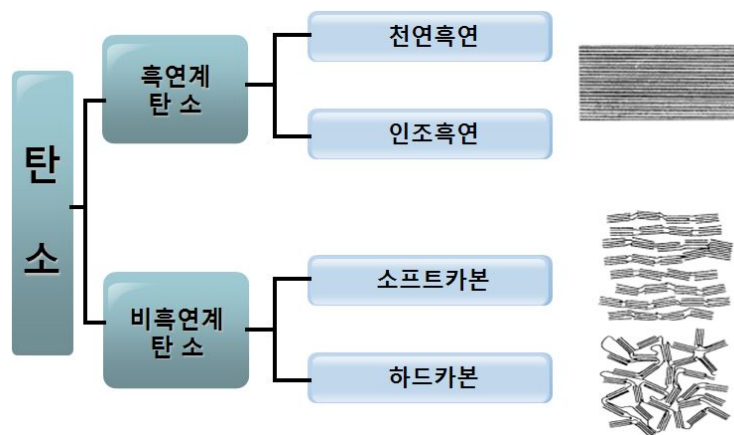
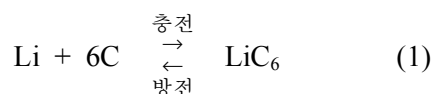


Fig. 5. Classification of carbon materials according to their structural characteristics.



연 층간화합물 (graphite intercalation compound, GIC)이 생성되어 전기화학적으로 활성을 나타낸다. 이 때, 식 (1)과 같이 탄소원자 6개당 하나의 리튬이온이 반응하여  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 이론용량을 가지게 된다. 리튬이온이 흑연 층간에 모두 삽입되면 흑연 층간의 거리인  $d_{002}$ 는  $0.3354 \text{ nm}$ 에서  $0.370 \text{ nm}$ 로 벌어지게 되어 흑연은 충전후 10 % 정도의 부피변화가 생기게 된다.[22,43]



소프트카본은 열처리 온도에 따라 구조적 변화가 수반되어 그에 따른 전기화학적 반응 특성도 달라진다. 일반적으로  $1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 열처리 온도가 증가함에 따라 방전용량은 감소하며 특히  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$  이하의 열처리 온도에서는 흑연의 이론용량  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ 보다 높은 방전용량을 보인다.  $1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  이상으로 열처리 온도가 높아지면 흑연화도가 진행되어 흑연의 이론용량 값으로 점차 증가하는 경향성을 나타낸다.  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  이하의 온도로 열처리한 소프트카본은  $0 \sim 1.5 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 사이에서 위로 볼록한 방전 전위곡선의 형태를 보이며 충전과 방전의 전위 차이가 큰 hysteresis를 나타내며 흑연의 이론용량보다 높은 방전 값을 가진다. 이는 소프트카본 내에 존재하는 기공이 리튬이온을 저장하는 역할을 하여 리튬이온이 리튬이온 cluster 형태로 저장된다는 반응기구가 보고되었다. 기공의 양은 열처리 온도가 증가함에 따라 줄어들게 되어 그에 따른 방전용량 값도 줄어들게 된다.[44-46]

하드카본은 열처리 온도에 따라 결정구조의 변화를 확인하기 힘들기 때문에 리튬이온의 반응 기구에 대한 해석이 명확하게 정립되어 있지 않다.  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 하드카본은 소프트카본과 유사한

방전 전위곡선을 나타내며, 1000 ~ 1200 °C에서 가장 높은 방전용량 값을 발현하며, 1400 °C에서는 방전용량 값이 절반 이하로 줄어든다. 이는 하드카본의 결정성과 방전용량과는 관계가 없다는 것을 보여주는 것이며, 흑연의 이론용량보다 높은 방전용량을 나타내는 것은 house of card 모델로 설명하고 있다. 즉, 탄소는 하나의 그래핀층으로 구성되어 있고 리튬이온은 하드카본에 충전될 때 그래핀층의 양쪽에 흡착되어 존재해  $L_2C_6$ 의 구조를 가지게 된다는 것이다.[47-49]

#### 2.3.2.2. 합금계 음극물질

리튬합금 음극물질은 1970년대부터 지속적으로 연구되어왔는데 그 목적은 전극 표면에서 리튬의 활동도를 낮추어 수지상 성장을 방지함으로써 안정성을 확보하는 것이다. 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속은 기본적으로 리튬과 합금 반응이 가능하며 상온에서 리튬의 확산계수가 높아야하는데 이를 만족시키는 금속으로는 Al, Sn, Mg, Si, Ge, Bi, Ag, Sb, Pb, Cd 등이 있다.[50] 이러한 합금계 물질들은 이론용량이 기존의 흑연계 물질에 비해 월등히 크기 때문에 주목을 받아왔다. 이밖에도 흑연과 대비되는 장점으로 propylene carbonate (PC)를 기반으로 하는 전해질을 사용할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 리튬 합금계 물질은 리튬이 삽입·추출 (alloying·de-alloying) 되는 동안 부피 변화가 심하기 때문에 전극의 열화를 가져온다는 근본적인 단점이 있다. 충·방전이 진행되는 동안 큰 부피 변화로 인해 전극 물질이 분쇄되는 현상이 일어나기 때문에 큰 비가역 용량을 가지게 되며 용량 감소를 가져오게 된다. 흑연이 충·방전 중에 생기

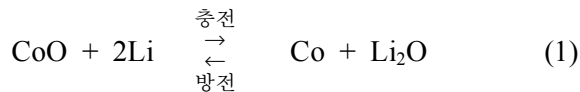
는 부피 변화가 10 % 이내인 반면에 합금계 물질의 부피 변화는 Si의 경우 300 % 이상이다. 이는 전극의 기계적인 스트레스를 유발하여 전극 활물질의 분쇄로 이어지며, 전기적인 단락이 생겨 충·방전이 진행됨에 따라서 용량이 급격히 떨어지는 문제를 유발하게 된다. 일반적으로 합금계 물질은 충방전 효율이 낮는데, 전극 물질의 분쇄에 따라 새로운 표면이 노출되어 표면에서의 부반응이 계속되기 때문으로 설명된다. 충·방전 효율이 낮다는 것은 그 만큼의 리튬 소모량을 양극을 통해 보상해야 하기 때문에 큰 단점으로 작용한다.

이와 같이 충·방전 중의 큰 부피 변화를 가지고 있는 합금계 음극 물질의 활용을 위해서는 부피 변화를 억제하거나 또는 부피 변화의 발생에도 전극에서 발생하는 퇴화를 억제할 수 있는 방안이 제시되었다. 합금계 입자의 크기를 최소화하여 나노 크기의 형태로 제조하거나, 탄소나 이중금속 등의 다른 물질과의 복합재료를 제조하는 방법, 합금계 재료의 표면을 코팅하는 방법, 또는 합금계 산화물이나 리튬과 반응하지 않은 금속과의 합금물질 등을 적용하는 방법 등이 연구되었다.[51-53] 한편 고결착력의 바인더 또는 경직된 특성을 지닌 바인더를 사용하는 방법 등을 사용하여 수명 성능을 개선하는 방안 등이 연구되어 왔다.[54]

### 2.3.2.3. 산화물계 음극물질

Thackeray et al.은  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 리튬과 반응하여 Fe, Co 금속으로 환원되고 Li<sub>2</sub>O가 생성되는 전기화학 반응을 보고 하였으며, 또한 이러한 반응이 가역적으로 일어나는 것에 대해서도 제안하였다.[55] 최근에는 Tarascon 등이 리튬과 전기화학적으로 반응하여

700 mAh g<sup>-1</sup>의 가역용량과 100 회 충·방전 후에도 100 %의 가역용량이 유지되는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO, FeO, NiO, Cu<sub>2</sub>O 등의 전이금속산화물 나노입자를 보고하였다.[56] 이들 물질이 기존의 전극물질과 다른 점은 식 (2)와 같이 Li<sub>2</sub>O가 가역적으로 반응하면서 용량을 발현한다는 점이다.



이러한 현상은 Li<sub>2</sub>O 내에 Co의 나노입자가 형성됨으로써 반응성이 증가되는 이유로 해석되고 있다. 이러한 음극물질의 경우 입자가 큰 경우에 solid electrolyte interface (SEI)에 의한 영향이 작아서 안정된 수명 특성을 나타낸다는 보고가 있다. 하지만 방전시 반응 전압이 1.5 ~ 2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)로 높아 아직까지 실제 전지에는 사용이 되지 못하고 있다.

리튬타이타늄 산화물 (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)는 1.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 산화·환원 전위를 가지고 있으며, 수명 특성이 우수하고 150 mAh g<sup>-1</sup> 정도의 가역용량을 발현하며 스피넬 구조를 가진 물질이다. 3 개의 리튬이 반응하여 Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>를 형성하게 되어 이론용량이 175 mAh g<sup>-1</sup>이다. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 장점은 1.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)에서 지속적인 평탄부를 지니면서 용량을 발현하기 때문에 전지의 안정적인 전압 공급이 가능하며, 전해액 분해가 일어나기 시작하는 1.2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)보다 높은 전압에서 반응하기 때문에 전해액 분해가 억제되어 높은 초기 충·방전 효율, 우수한 고온 저장특성, 낮은 자가방전 (self-discharge) 등이 있다. 또한 전해액 분해가 없기 때문에 비표면적이 큰 나노입자의 사용이 가능하여 출력특도 향상시킬 수 있다. 또한 충·방전 중의 부피 변화가 없는 zero-strain 물질로 장수명 특성도 우수하다.[57,58]

### 2.3.3. 전해질 재료

리튬이온전지에서 사용되는 유기 전해질은 유기용매에 용질인 리튬염을 용해한 이온 전도체이다. 유기용매 및 리튬염의 종류는 매우 많지만 리튬이온전지에 사용되기 위해서는 다음과 같은 특성을 충족시켜야만 한다. 리튬이온의 전도성이 높아야 하며, 전극물질에 대한 화학적·전기화학적 안전성이 높아야 하며 사용가능한 온도 영역이 넓어야 한다. 또한 전극 내부의 기공에 잘 스며들 수 있어야 하기 때문에 전극과의 친화력이 우수하여 좋은 젖음성도 요구된다.[59]

유기용매는 유전율이 높아야 리튬염의 해리를 증가시킬 수 있지만 유기용매의 점도가 낮아야 해리가 된 리튬이온의 이동을 원활히 할 수 있다. 하지만 두 조건을 모두 만족시키는 용매가 없기 때문에 propylene carbonate(PC), ethylene carbonate(EC)와 같은 유전율이 높은 용매와 dimethylcarbonate (DMC), diethylcarbonate (DEC), 1,2-dimethoxythane (DME), ethylmethlycarboate (EMC) 등과 같은 점도가 낮은 용매를 혼합하여 사용하고 있다.[60] 리튬염은 다양한 종류가 개발되었으나 현재 상용화된 리튬이온전지에 사용되고 있는 것은  $\text{LiPF}_6$  염으로 1 M 농도 부근으로 사용하고 있다. 일반적으로 유기용매에는 리튬염이 잘 용해되지 않기 때문에 용해도가 높은 크기가 큰 음이온과 리튬 양이온의 조합이 연구되었다. 리튬염의 농도를 높일수록 이온종의 수가 늘어나 전도도가 높아지지만 점도도 증가하여 이동도가 감소하게 된다. 이런 이유로 일반적으로 전지의 특성에 따라 리튬염의 농도는 0.7 ~ 1.5 M 범위에서 사용되고 있다.

#### 2.3.4. 분리막 재료

분리막은 양극과 음극을 전기적으로 절연시키고 전지의 자가 방전을 방지함과 동시에 전해액을 보유하는 역할을 하고 있다. 분리막은 기공이 많이 열려있는 다공성의 폴리머 필름의 형태로, 현재는 16 ~ 20  $\mu\text{m}$  두께의 분리막이 가장 많이 사용되고 있다. 분리막은 리튬이온을 저장하는 역할을 하지 않기 때문에 두께가 얇을수록 전지의 에너지 밀도가 높아지고, 양극과 음극의 거리가 가까워져서 저항이 줄어들게 되어 전지의 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 하지만 분리막이 얇을수록 내부 단락의 위험성이 높아지고, 전지 제조시 불량률이 증가하여 안전 사고의 발생 가능성이 높아진다.[61]

분리막은 기공의 형태와 제조 방법 등에 따라서 여러 가지로 구분할 수 있는데, 기계적 강도나 막의 균일성 확보를 위해 미세 다공형의 분리막이 주로 사용되고 있다. 분리막 재료에 요구되는 특성은 이온 전도성, 전해액의 침투도, 기공율, 기공크기, 막 두께, 화학 조성, 열적 안전성, 기계적 강도 등이다. 리튬이온전지에 사용되는 분리막은 주로 polyethylene (PE)나 polypropylene (PP) 등의 폴리올레핀계 수지의 미세 다공막이 분리막으로 사용되고 있다. PE 분리막은 화학적, 전기화학적 안전성이 우수하며, 녹는점이 130  $^{\circ}\text{C}$  정도로 일반적인 전지의 사용 환경에서 열적으로 안전하며, 가공이 용이하고, 비이상적인 고온에 노출된 경우 120  $^{\circ}\text{C}$  정도에서 고분자가 녹기 시작하면서 분리막의 기공을 차단하여 전류의 흐름을 억제하여 추가적인 온도의 상승을 막을 수 있다. 그러나 녹는점 이상의 온도에서는 분리막이 완전히 용융되어 더 이상 절연 기능을 하지 못하고 양극과 음극의 단락 문제가 발생하게 된다. PP 분리막의 물성은 PE와

유사하지만 녹는점이 150 ℃ 정도로 PE보다 높아 조금 더 높은 온도까지 분리막의 기능을 수행할 수 있는 장점이 있으며, 전기화학적 안전성이 PE보다 뛰어나 고온, 고전압 환경에 장기 노출 시 PE보다 PP가 더 우수한 전지의 안전성을 확보하게 한다.[62]

### 3. 실험 방법

#### 3.1. 음극물질의 제조

##### 3.1.1. 인산 처리한 소프트카본의 제조

인산 처리한 소프트카본은 GS 에너지에서 제조하였으며, 본 연구에서는 인산 처리로 인한 소프트카본의 구조적 특성과 전기화학적 특성에 대한 분석을 수행하였다. 인산 처리한 소프트카본의 제조 방법은 다음과 같다. 소프트카본의 전구체로는 평균 입자 크기가 10  $\mu\text{m}$  정도인 석유계 코크스를 사용하였다. 코크스와 인산을 각각 2, 4.5, 10 wt% (vs. 코크스 중량)의 비율로 적량하여 혼합한 뒤 교반기 (homogenizer, SMT HF-93)를 이용하여 1 시간동안 1000 rpm의 회전 속도로 교반하여 각각의 코크스와 인산 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 질소 가스를 흘려주어 질소 분위기가 유지되는 가열로에서 열처리하였으며, 열처리 조건은 다음과 같이하였다. 25  $^{\circ}\text{C}$ 에서 900  $^{\circ}\text{C}$ 까지 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 속도로 승온시킨 다음, 900  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 2 시간 동안 유지하였으며 900  $^{\circ}\text{C}$ 에서 25  $^{\circ}\text{C}$ 까지 자연 냉각시켰다. 인산 처리로 인한 소프트카본의 특성 변화를 비교하기 위하여 인산을 혼합하지 않은 코크스를 위와 같은 동일한 조건으로 열처리하여 소프트카본을 제조하였다. 이렇게 제조한 소프트카본은 다음과 같이 SC (인산 함량 0 wt%), SC-HPO-1 (인산 함량 2 wt%), SC-HPO-2 (인산 함량 4.5 wt%), SC-HPO-3 (인산 함량 10 wt%)으로 명명하였다. 지금까지 설명한 소프트카본의 제조 방법은 그림 6에 나타내었다.



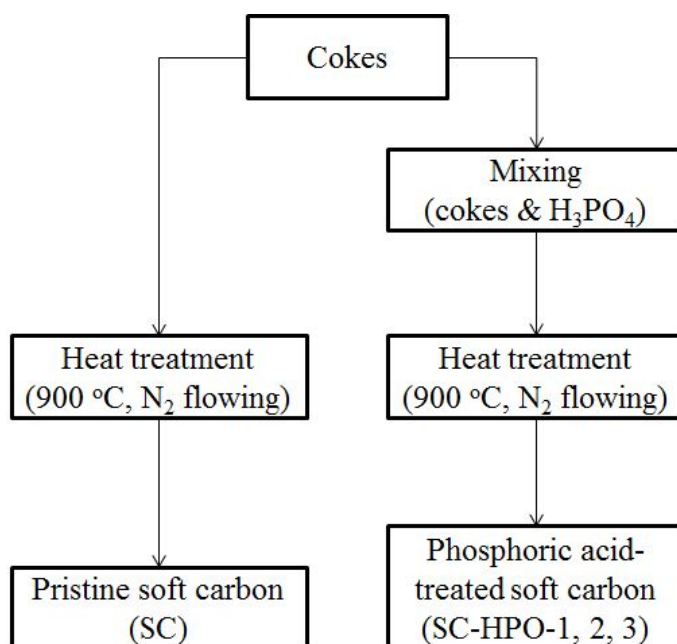


Fig. 6. Schematic diagrams for synthetic methods of pristine and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-treated soft carbon.

### 3.1.2. 조립화 천연흑연의 제조

조립화 흑연을 제조하기 위한 원료 물질은 포스코캠텍로부터 받은 평균 입자 크기가 5  $\mu\text{m}$  정도인 천연흑연 (NG-5)을 사용하였다. 조립화 흑연은 두 가지 방법으로 제조하였으며, 제조 방법의 차이점에 따라 blending 조립화와 kneading 조립화로 명명하였다. 그림 7 (a)에 나타난 바와 같이 blending 조립화는 NG-5와 피치를 30 wt% (vs. NG-5 중량) 비율로 유발에서 혼합한 뒤 아르곤 가스를 흘려주어 아르곤으로 분위기가 유지되는 가열로에서 열처리하였다. 열처리 조건은 다음과 같이하였다. 25  $^{\circ}\text{C}$  에서 1000  $^{\circ}\text{C}$  까지 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 속도로 승온시킨 다음 1000  $^{\circ}\text{C}$  에서 2 시간 동안 유지시킨 다음 1000  $^{\circ}\text{C}$  에서 25  $^{\circ}\text{C}$  까지 자연 냉각시켰다. 열처리에 사용된 가열로는 기계적 교반 장치 (blade)가 부착되어 있어 blade를 20 rpm의 속도로 회전시켜 NG-5와 피치의 혼합물을 교반하면서 열처리하였다. 이렇게 blending 조립화로 제조된 조립화 흑연은 NG-B로 명명하였다. 그림 7 (b)에 나타난 kneading 조립화는 NG-5와 피치를 20 wt% (vs. NG-5 중량)의 비율로 유발에서 혼합한 뒤 pelletizer를 이용하여 NG-5와 피치를 압착하였다. Pelletizer는 이 중 screw 구조로 30 rpm의 속도로 screw를 회전시켰으며 혼합물 투입부부터 사출부까지 200  $^{\circ}\text{C}$  의 온도를 유지하였다. 사출된 NG-5와 피치의 혼합물을 구형화 장비 (hybridizer)를 이용하여 NG-5와 피치 혼합물의 형상을 구형으로 제어하였다. 구형화는 다음과 같이 3000 rpm의 속도로 10 분 동안 실시하였다. 열처리 과정은 blending 조립화와 동일한 조건으로 실시하였다. 열처리한 물질을 300 mesh 체를 이용하여 분급하였으며, 이렇게 kneading 조립화로 제조된 조립화 흑연을 NG-K로 명명하였다.

## 3.2. 음극물질의 구조적 특성 분석

### 3.2.1. 음극물질의 물성 분석

소프트카본과 조립화 흑연의 비표면적은 비표면적 측정기 (surface area analyzer, Micromeritics Tristar II 3020)을 이용하여 측정하였고, 입자 크기와 입자 크기의 분포는 입도분석기 (particle size analyzer, Microtrac S3500)을 이용하여 측정하였다. 소프트카본과 조립화 흑연 물질의 탭밀도는 탭밀도 측정기 (Quantachrome instrument, Autotap)를 사용하여 측정하였다. 입자 표면과 입자 단면의 형상은 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JEOL JSM-7000F)과 집속광 전자주사현미경 (focused ion beam combined with a scanning electron microscopy, FIB-ESEM, FEI Quanta 3D)을 이용하여 측정하였다.

### 3.2.2. 음극물질의 구조 분석

조립화 흑연의 입자 단면은 입자단면제조기 (cross-section polisher, JEOL SM-09010)을 이용하여 제조하였으며, FE-SEM을 이용하여 입자의 단면 형상을 측정하였다. 인산 처리한 소프트카본의 미세구조는 spherical aberration correction (Cs)이 부착된 고분해능 투과전자현미경 (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM, JEOL JEM-2100F)을 이용하여 가속전압 200 kV에서 측정하였으며, 입자 내부의 phosphorus의 분포를 확인하여 위하여 FIB로 단면 시편을 준비하여 HRTEM에 부착된 energy dispersive spectroscopy (EDS, Oxford

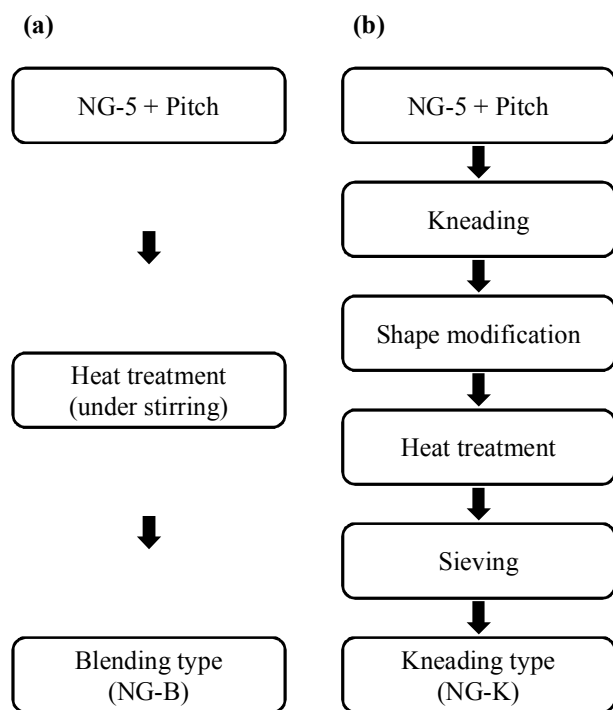


Fig. 7. Schematic diagrams for synthetic processes of granulated graphites; (a) blending method and (b) kneading method.

Inca)를 이용하여 측정하였다. 소프트카본과 조립화 흑연의 구조는 전자총이 Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )인 X-선 회절 분석기 (X-ray diffraction, XRD, Pananalytical Empyrean)를 사용하여 측정하였다. 523 nm의 레이저를 광원으로 사용하는 라만 분광기 (dispersive raman spectroscopy, Bruker Senterra)를 이용하여 소프트카본의  $I_d/I_g$  비율을 측정하였다. 입자 표면과 내부에 존재하는 phosphorus의 산화 상태 측정은 X-선 광전자 분광기 (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermo Scientific K-alpha)를 이용하여 측정하였으며, 입자 표면과 내부의 phosphorus 산화 상태를 비교하기 위하여 Ar<sup>+</sup> etching을 각각 0, 1800, 3600 초 동안 실시한 뒤 측정하였다. 이 때 Ar<sup>+</sup> etching 조건은 가속 전압 2 KeV, 이온빔 전류를 0.1 mA로 하였다. 인산 처리한 소프트카본의 나노 기공 측정은 HRTEM의 fast Fourier transform (FFT) 이미지에서 얻어지는 pattern에서 결정 구조를 역으로 ImageJ 프로그램을 이용하여 이미지화하여 측정하였다.

### 3.3. 전지의 제작

#### 3.3.1. 음극 전극의 제작

소프트카본과 조립화 흑연을 음극물질로 하여 음극 전극을 제작하였다. 바인더로는 SBR (stydiene butadiene rubber), CMC (carbomethoxy cellulose)를 사용하였으며 음극물질과 SBR, CMC의 비율은 96 : 2 : 2의 중량비로 혼합하였다. 이 혼합물에 일정량의 증류수를 추가하면서 유발에서 교반하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 doctor blade를 이용하여 두께가 10  $\mu\text{m}$ 인 구리 포일에 코팅

하였다. 코팅된 음극 전극의 양은 구리 포일을 제외한 무게가  $1 \text{ cm}^2$  당  $5.5 \text{ mg}$ 이 되도록 하였다. 코팅된 전극은  $80^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 1 시간 동안 건조하여 물을 제거한 뒤 소프트카본은  $1.0 \text{ g cc}^{-1}$ , 조립화 흑연은  $1.3 \text{ g cc}^{-1}$  (구리 포일 제외)의 전극밀도가 되도록 롤프레스를 이용하여 전극을 압착하였다. 전극에 잔존하는 물을 제거하여 위하여 진공 오븐에서  $120^\circ\text{C}$ 의 온도에서 12 시간 동안 건조하였으며, 직경  $12 \text{ mm}$ 의 크기로 펀칭하였다.

### 3.3.2. 반쪽 전지의 제작

전기화학 특성 평가를 위한 반쪽 전지는 비이커형 전지 형태로 제작하였다. 상대 전극으로 리튬 포일을 사용하였으며, 분리막으로는  $16 \mu\text{m}$  두께의 polyethylene을 사용하였다. 전해질로는 ethylene carbonate(EC)와 ethylmethyl carbonate(EMC)가 1 : 2의 부피비로 혼합된 용매에  $1.0 \text{ M}$  농도의 lithium hexafluoro phosphate ( $\text{LiPF}_6$ )가 용질로,  $1 \text{ wt\%}$ 의 vinylene carbonate (VC)가 첨가제로 녹아있는 것을 사용하였다. 반쪽 전지는 이슬점 온도가  $-45^\circ\text{C}$  이하로 유지되는 드라이 룸에서 제작하였다.

### 3.3.3. 완 전지의 제작

조립화 흑연의 장기 수명 평가를 위해 완 전지를 제작하였다. 음극 전극은 반쪽 전지의 제작에 사용된 음극 전극을 사용하였으며 전극 크기는 가로  $30 \text{ mm}$ , 세로  $40 \text{ mm}$ 로 하였다. 양극 물질로는  $\text{LiFePO}_4$ 를 사용하였으며 양극 전극은  $\text{LiFePO}_4$ , 도전재, 바인더의 비

을을 90 : 5 : 5로 혼합하여 homogenizer를 이용하여 슬러리를 제작하였다. 양극 전극의 집전체로는 두께가 15  $\mu\text{m}$ 인 알루미늄 포일을 사용하였으며 전극 크기는 가로 28 mm, 세로 38 mm로 하였다. 이때 음극과 양극의 단위 면적당 용량비는 1.2 : 1의 비율로 하였다. 완 전지의 구성은 음극과 양극 전극을 각각 1 장씩 사용하였으며, 분리막은 16  $\mu\text{m}$  두께의 polyethylene을 사용하였다. 전해질로는 전해질로는 ethylene carbonate(EC)와 ethylmethyl carbonate(EMC)가 1 : 2의 부피비로 혼합된 용매에 1.0 M 농도의 lithium hexafluorophosphate ( $\text{LiPF}_6$ )가 용질로, 1 wt%의 vinylene carbonate (VC)가 첨가제로 녹아있는 것을 사용하였다. 음극과 양극의 리드 탭은 각각 니켈과 알루미늄을 사용하였으며 외장재로는 140  $\mu\text{m}$  두께의 파우치를 사용하였다.

### 3.4. 전기화학 특성 분석

#### 3.4.1. 충·방전 실험

제작된 반쪽 전지를 사용하여 소프트카본과 조립화 흑연의 충·방전 실험을 실시하였다. 소프트카본의 경우 충·방전 실험은 활물질 무게에 대해서 0.2 C의 전류 값으로 0.005 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )까지 정전류(constant current, CC)로 충전한 다음, 0.005 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )의 전압을 유지하면서 0.01 C의 전류 값에서 충전이 종료되는 정전압(constant voltage, CV) 충전을 실시하였다. 방전은 0.2 C의 전류 값으로 2 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )에서 종료되는 정전류 방전을 실시하였다. 이 때 1 C 값을 350 mA  $\text{g}^{-1}$ 으로 가정하여 위의 방법으로 충·방전 실험을 수행한

뒤 각 소프트카본의 1 C 값을 구하였다.

조립화 흑연의 경우 충·방전 실험은 활물질 무게에 대해서 0.2 C ( $1\text{ C} = 360\text{ mA g}^{-1}$ )의 전류 값으로 0.01 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )까지 정전류로 충전한 다음, 0.01 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )의 전압을 유지하면서 0.01 C의 전류 값에서 충전이 종료되는 정전압 충전을 실시하였다. 방전은 0.2 C의 전류 값으로 1.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )에서 종료되는 정전류 방전을 실시하였다.

소프트카본과 조립화 흑연의 율별 방전 실험은 위의 조건으로 충·방전을 3회 실시(활성화, formation)한 뒤 충전 조건은 위의 조건과 동일하게 실시한 뒤, 방전 시 전류 값을 각각 0.2, 0.5, 1, 2, 5 C로 달리하여 수행하였다.

소프트카본과 조립화 흑연의 수명 실험은 위의 조건으로 활성화 과정을 수행한 뒤 실시하였으며, 충·방전의 전류 값만 0.5 C로 하여 수행하였으며 나머지 조건을 동일하게 하여 50회 동안 수명 실험을 실시하였다.

소프트카본의 경우 충전 종료전압을 달리하여 충·방전 실험을 수행하였다. 충·방전의 전류 값은 0.2 C의 값으로 실시하였으며, 충전 종료전압을 각각 0.005, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )로 하였다. 방전 조건은 1.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )까지 정전류 방전을 실시하였으며, 20회 동안의 수명 특성을 측정하였다. 모든 충·방전 실험은 Maccor사의 Series 4000을 이용하여 측정하였다.

#### 3.4.2. 완 전지 평가

조립화 흑연의 장기 수명 평가는 제작된 완 전지를 사용하여 평가



하였다. 충전 조건은 양극 활물질의 무게에 대해서 0.2 C의 전류 속도로 4.2 V까지 정전류 충전한 다음 0.05 C의 전류 값에서 종료되는 정전압 충전을 실시하였다. 방전은 0.2 C의 전류 속도로 2.5 V까지 정전류 방전을 실시하였다. 이 과정을 3 회 실시한 뒤 1 C의 전류 속도로 4.2 V까지 정전류 충전과 2.5 V까지 정전류 방전을 200 회 실시하여 수명 특성을 측정하였다.

### 3.4.3. Electrochemical Voltage Spectroscopy (EVS) 실험

소프트카본을 활물질로 하여 비커형의 3전극 반쪽 전지를 제작하여 EVS 실험을 수행하였다. 상대 전극과 기준 전극으로는 리튬 포일을 사용하였으며, 나머지 제작 조건은 위의 충·방전 실험의 조건과 동일하게 하였다. 충방전기는 Maccor사의 Series 4000을 이용하였다. 충전은 2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)에서 0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)까지 20 mV 단위로 정전압 충전을 실시하였으며 각 전압에서 전류 값이 0.01 C일 때 종료되는 조건으로 수행하였다. 이 때 각 소프트카본의 1 C 값은 위의 충·방전 실험에서 구한 값을 사용하였다. 방전은 0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)에서 2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)까지 20 mV 단위로 정전압 방전을 수행하였으며 각 단계별 종료조건은 충전과 동일하게 하였다.

### 3.5. 조립화 흑연의 열적 안정성 분석

NG-5, NG-B, NG-K를 활물질로 하여 비이커형 2전극 반쪽 전지를 제작하여 0.01 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전압까지 0.2 C의 전류 값으로 정전류 충전 한 뒤 0.01 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)에서 0.01 C의 전류 값에서 종료되

는 조건으로 정전압 충전을 하여 충전된 흑연 음극을 준비하였다. 이후 수분 함량이 10 ppm 이하로 유지되는 글로브 박스에서 반쪽 전지를 해체하였다. 해체된 전지에서 음극 전극을 분리한 뒤 음극 집전체로 사용된 구리 포일에서 음극물질과 바인더를 긁어 내었다. 긁어낸 음극물질과 바인더를 무게를 측정한 내압용 DSC 팬에 옮긴 다음 공기와 접촉하지 않도록 밀봉하였다. 이 팬의 무게를 측량하여 팬 내부의 음극물질과 바인더의 무게를 측정하였다.

충전된 흑연의 열적 특성은 시차주사열량분석기 (differential scanning calorimeter, DSC, Mettler Toledo STAR<sup>e</sup> system)을 사용하여 측정하였다. 25 °C에서부터 5 ° min<sup>-1</sup>의 속도로 온도를 올리면서 400 °C 까지 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 인산 처리가 소프트카본의 특성

소프트카본은 이흑연화 탄소로도 불리며, 2500 °C 이상의 온도로 열처리하면 흑연의 구조로 변하는 탄소계 물질이다. 소프트카본의 구조는 그림 8에 나타낸 바와 같이 Franklin 모델로 설명할 수 있다. 탄소 원자로 구성된 육각망목면의 크기가 작고, c축 방향으로의 적층 구조가 잘 발달하지 못하여 전체적으로는 비정질의 특성을 나타낸다. 소프트카본의 전구체로는 석유나 석탄에서 얻어지는 피치나 코크스를 사용하며, 일반적으로 700 ~ 1500 °C의 온도에서 열처리하여 제조하며, 열처리 온도에 따라 구조적 변화가 발생한다.(그림 9 (a)) 1200 °C 정도까지는 열처리 온도가 증가할수록 d002 값이 커지다가 그 이상의 온도에서는 열처리 온도가 증가할수록 감소하며 2500 °C 이상부터는 흑연의 d002 값인 0.3354 nm에 가까워진다. 이런 구조적 특성 변화로 인한 전기화학적 특성 변화에 대한 연구는 많이 보고되었다. 그림 9 (b)에 나타낸 바와 같이 1800 °C까지는 열처리 온도가 증가할수록 용량은 감소하게 되며 그 이상의 온도로 열처리할 경우 흑연의 이론 용량이 372 mAh g<sup>-1</sup>의 값을 나타내게 된다.

그림 9 (b)의 2 영역 (500 ~ 800 °C)의 소프트카본은 흑연의 이론 용량보다 높은 값을 나타내어 구조적 특성에 따른 전기화학적 반응 기구를 규명하기 위한 연구가 많이 진행되었다. Sato et al.은 HRTEM과 <sup>7</sup>Li-NMR 분석으로 리튬 이온의 저장 공간인 extra

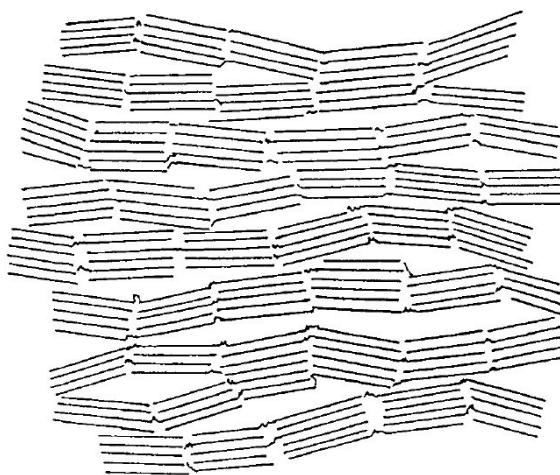


Fig. 8. Franklin model for the explanation  
soft carbon structure.

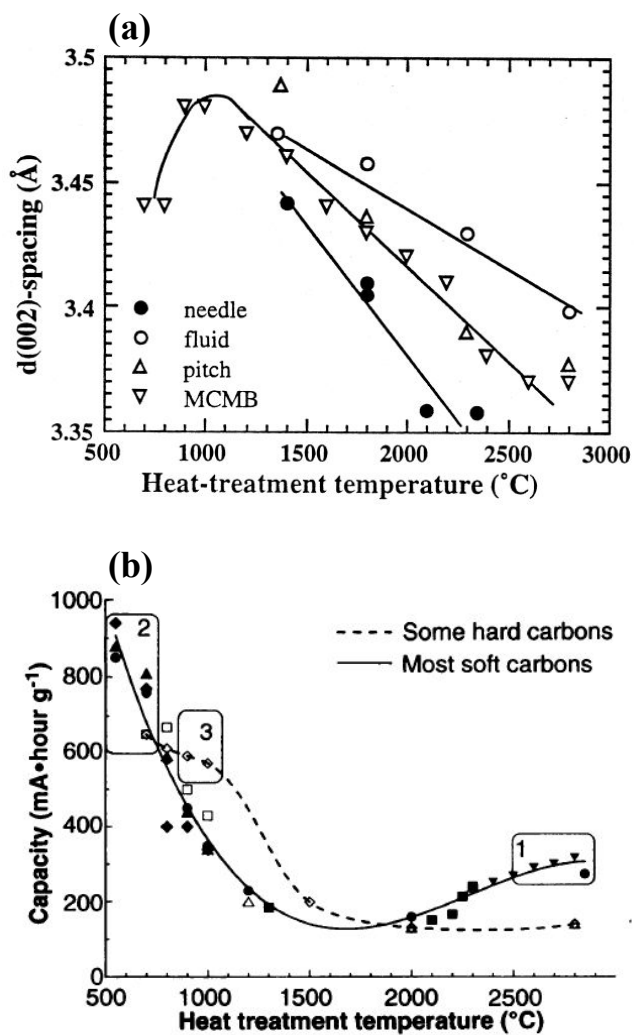


Fig. 9. Characteristics change of soft carbons due to heat treatment temperature; (a) d002 and (b) capacity.

covalent site에 대해 보고하였으며,[63] Dahn et al.은 700 °C에서 열처리한 소프트카본 내에 존재하는 hydrogen에 리튬이온이 결합하여 방전 용량이 증가하였다고 보고하였고,[64] NMR 분석으로 충전 상태의 소프트카본에 저장된 리튬은 ionic state임이 Tatsumi et al.에 의해 보고되었다.[65] 하지만 이 온도 범위에서 열처리한 소프트카본은 가역 용량이 높지만 출력과 수명 특성이 우수하지 못하여 아직까지는 리튬이온전지의 음극물질로는 사용되지 못하고 있다. 현재 하이브리드형 전기자동차 (hybrid electrical vehicle, HEV)의 리튬이온전지에 사용되고 있는 소프트카본은 1400 ~ 1500 °C의 열처리 온도로 제조한 것으로 출력과 수명 특성은 우수하나, 가역 용량은 250 mAh g<sup>-1</sup> 이하로 제한적이어서 아직까지는 음극물질로는 많이 사용되지 못하고 있는 상황이다. 이 때문에 소프트카본의 전구체 종류에 따른 연구와 이종 원소를 첨가한 소프트카본을 제조하는 방법으로 전기화학적 성능을 개선시키기 위한 연구가 많이 진행되고 있다.

따라서, 본 장에서는 소프트카본의 가역용량을 증대시키기 위하여 코크스와 인산을 혼합하여 열처리한 소프트카본의 구조적 특성 변화와 이에 따른 전기화학적 성능과의 연관성에 대해 고찰하였다.

#### 4.1.1. 인산 처리한 소프트카본의 구조적 특성

인산 처리한 소프트카본의 물성은 비표면적과 입자 크기를 측정하였으며 인산 처리를 하지 않은 소프트카본과 비교하여 표 1에 나타내었다. 인산 처리로 인해 비표면적은 큰 변화가 없었으며 입자 크기는 인산 함량에 비례하여 증가하였다. 인산 처리로 인한 소프트카본의 표면 변화를 관찰하기 위하여 FIB-ESEM으로 관찰한 소프트카본의 표면 형상을 그림 10에 나타내었다. FIB-ESEM으로 관찰한 소프트카본의 표면에서는 인산 처리로 인한 특이한 변화는 관찰되지 않았다. 또한 각 사진의 inset으로 나타낸 사진은 5000 배의 배율로 입자의 형상을 측정한 결과를 나타낸 것으로 입자의 형상도 특이한 변화는 나타나지 않았다. 이는 인산 처리로 입자 크기의 변화는 입자 표면에서 발생한 변화가 아닌 입자 내부의 구조적 변화에 의한 것임을 예측할 수 있다.

인산 처리로 인한 소프트카본의 구조적 특성 변화를 관찰하기 위하여 HRTEM으로 소프트카본의 미세구조와 전자회절패턴을 측정하여 그림 11에 나타내었다. HRTEM으로 관찰한 소프트카본의 미세구조는 인산 처리에 관계없이 Franklin 모델로 설명되는 결정성이 낮은 전형적인 소프트카본의 구조를 나타내고 있다. 도메인의 크기는 나노 미터 크기로 발달된 결정 구조를 가지고 있으며, (002) 방향으로의 흑연 층의 적층 구조는 10개 층 이내로 발달되었다. Inset 사진으로 나타낸 electron diffraction pattern에서도 확인할 수 있듯이 적층의 방향성도 일정하지 않은 것을 알 수 있다. 이와 같이 인산 처리한 소프트카본의 미세구조 변화는 HRTEM으로 관찰할 수 없었지만, 그림 12에 나타낸 XRD 결과는 인산 처리로 소프트카본의 구조 변화

Table 1. The physical properties of SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

Soft carbons	Amount of treated $\text{H}_3\text{PO}_4$ (wt% vs. cokes)	Specific surface area ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Particle size ( $\mu\text{m}$ )		
			d10	d50	d90
SC	0	2.2	6.1	10.7	18.5
SC-HPO-1	2	2.3	6.9	11.1	17.7
SC-HPO-2	4.5	2.1	6.9	11.7	19.6
SC-HPO-3	10	2.8	7.4	12.7	21.2



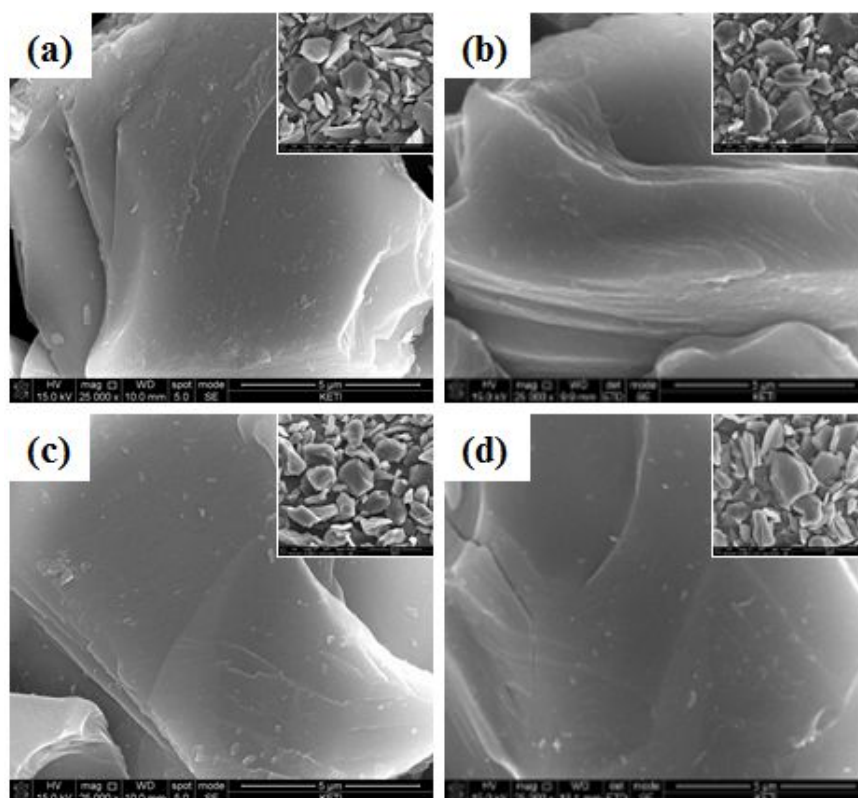


Fig. 10. FIB-ESEM images of pristine and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -treated soft carbons; (a) SC, (b) SC-HPO-1, (c) SC-HPO-2, and (d) SC-HPO-3.

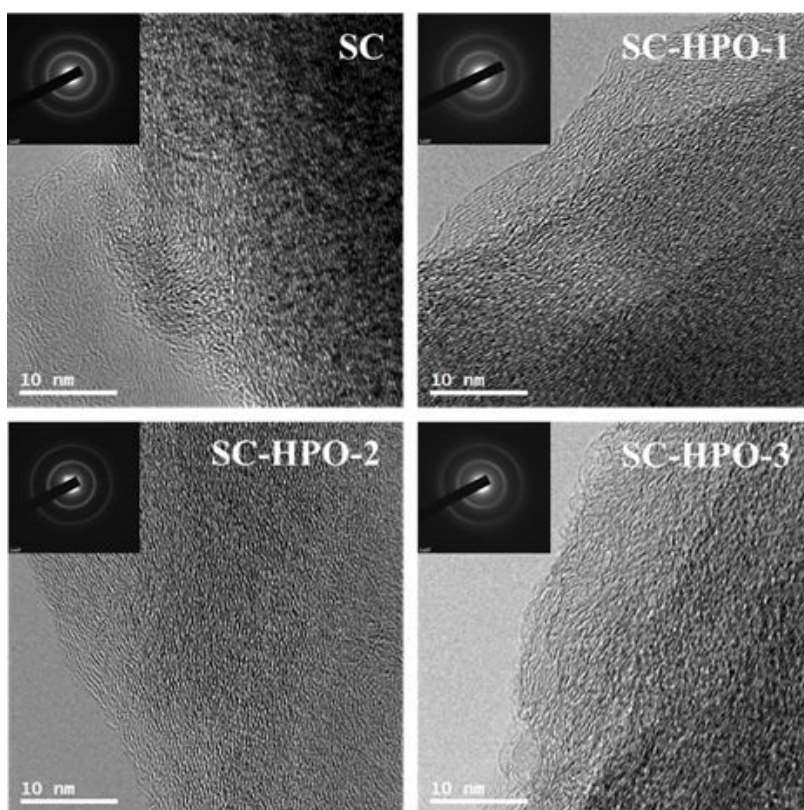


Fig. 11. HRTEM images of SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3. Inset images shows the electron diffraction patterns measured at each particles.

가 있음을 알 수 있다.  $2\theta=42^\circ$  부근에서 나타나는 (100) peak 강도가 인산 처리한 소프트카본에서 낮아졌으며, 인산 함량에 비례하여 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 (100) 방향으로의 결정 발달이 인산 처리로 인해 낮아졌음을 나타내며, 인산 처리량이 많을수록 그 정도는 더 심하다는 것을 나타내는 것이다. XRD 결과를 바탕으로 결정 격자의 크기를 Debye Scherrer 식으로 구하여 표 2에 나타내었다. a 축 방향의 결정 격자 크기 ( $L_a$ )와 c 축 방향의 결정 격자 크기 ( $L_c$ )는 모두 인산 처리 후에 감소하였으며, 인산 함량에 비례하여 감소하였다. 한편 graphene 층의 면간 거리 값인  $d(002)$ 는 인산 처리에 영향을 받지 않았다. 소프트카본의 결정 구조는 라만 분광으로 결정성을 나타내는 G band와 비정질성을 나타내는 D band를 비교하여 더 정확히 확인할 수 있다. 그림 13에는 라만 분광의 측정 결과를 나타내었다. 측정된 결과를 바탕으로  $I_d/I_g$  값을 구하여 표 2에 나타내었다. SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3의  $I_d/I_g$  값은 각각 0.963, 0.995, 1.014, 1.024로 인산 처리 후  $I_d/I_g$ 의 값이 증가하였으며, 인산 처리 함량에 비례하여 증가하는 결과를 나타내었다.  $I_d/I_g$  값이 증가하는 것은 결정화도가 낮다는 것을 나타내는 것으로 라만 측정 결과와 XRD 측정 결과가 동일한 결과를 나타내었다.

인산 처리가 소프트카본의 결정성을 변화시킨 원인을 확인하기 위하여 FIB로 SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3 입자의 단면을 제조하여, HRTEM에 장착된 EDS로 각 입자 단면에서 측정되는 phosphorus의 atomic ratio를 측정하여 그 결과를 그림 14에 나타내었다. EDS 측정은 각 입자의 표면에서 내부로 일직선으로 연결되는 5개 지점에서 수행하였다. Point 1에서 3까지 측정된 phosphorus의 atomic ratio는 인산 함량에 비례하여 증가하였으며, 입자 표면에서 내부로

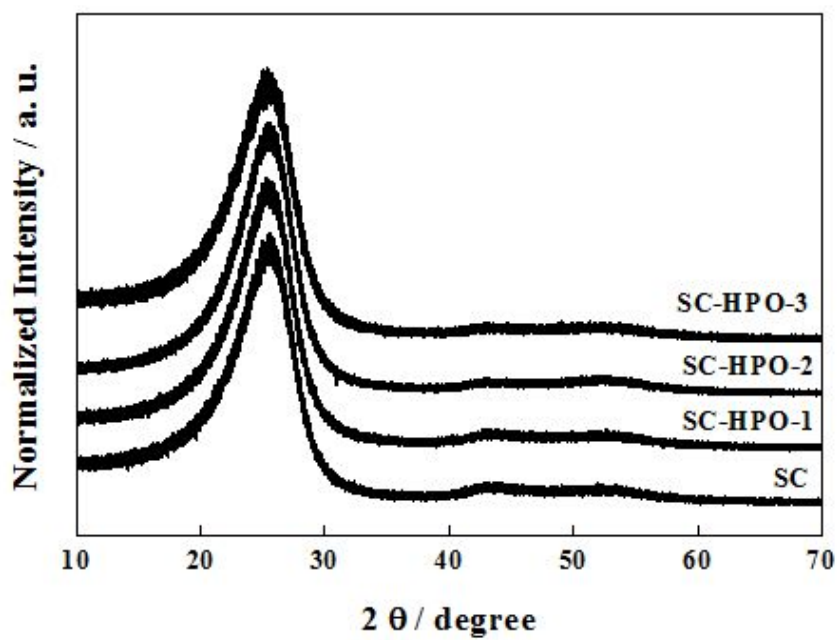


Fig. 12. X-ray diffraction patterns for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

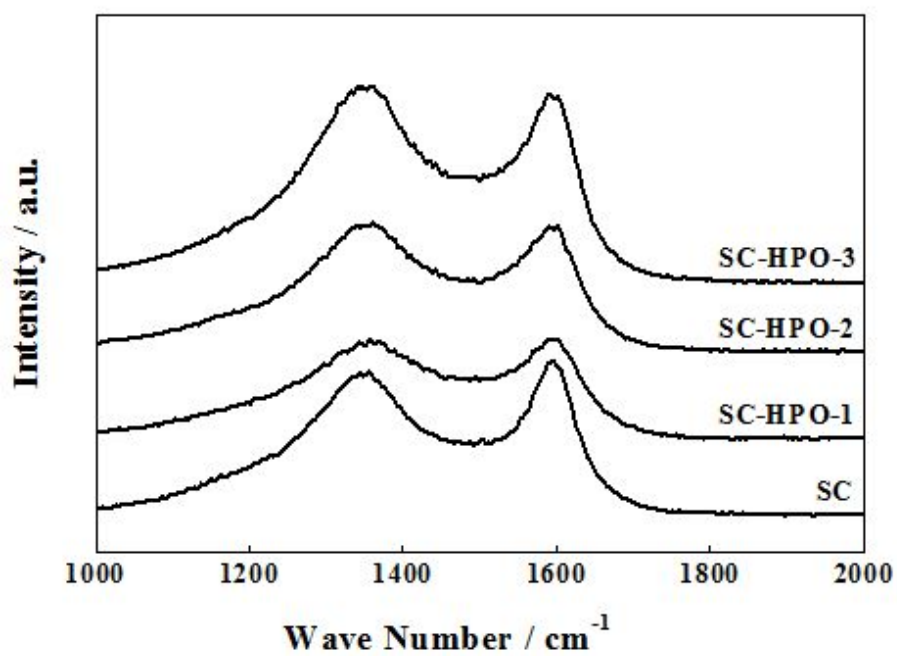


Fig. 13. Raman spectrum for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

Table 2. The crystallite size and d(002) calculated from XRD results and  $I_d/I_g$  from raman of SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

Soft carbons	Crystallite size (nm)		d(002)	$I_d/I_g$
	$L_a$	$L_c$	(nm)	
SC	12.95	3.53	0.3461	0.963
SC-HPO-1	12.80	3.45	0.3465	0.995
SC-HPO-2	10.32	3.39	0.3474	1.014
SC-HPO-3	9.63	3.18	0.3463	1.024

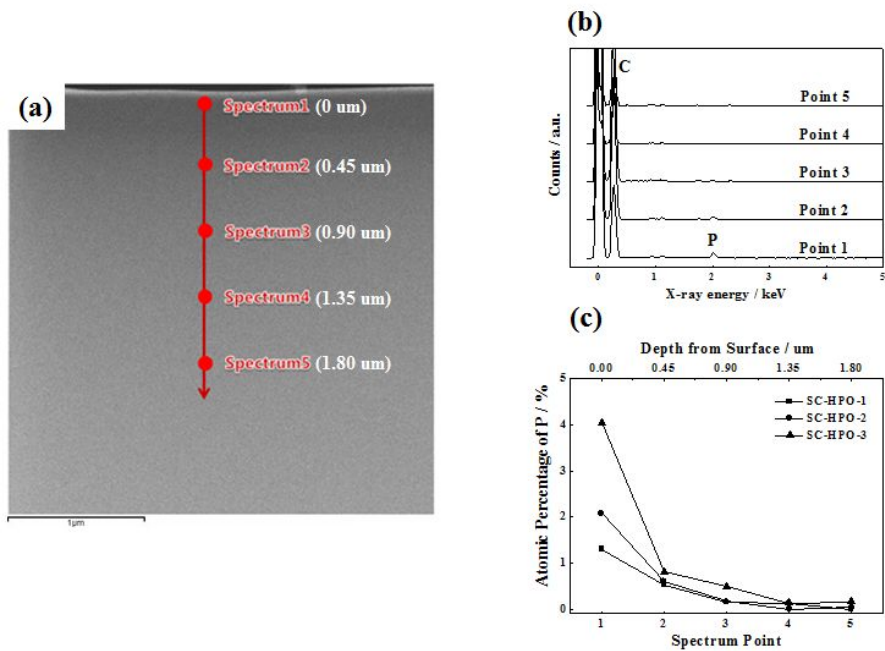


Fig. 14. (a) TEM image of cross-section of SC-HPO-2 prepared by FIB, (b) EDS spectrum measured at 5 points on the cross-section of SC-HPO-2, and (c) atomic ratio of phosphorus measured at SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

측정 깊이가 깊어질수록 phosphorus의 atomic ratio가 감소하는 결과를 나타내었다. 또한 인산 함량에 관계없이 point 4, 5에서는 phosphorus가 거의 측정되지 않았다. 이 결과는 인산 처리로 phosphorus는 소프트카본 입자 표면에서 입자 내부로 갈수록 함량은 줄어들어 1  $\mu\text{m}$  정도의 깊이까지만 존재하고 있으며, 그 함량은 인산 함량에 비례하여 증가한다는 것을 나타내는 것이다. 입자 표면에서 입자 내부로 갈수록 phosphorus의 양이 줄어드는 것은 코크스와 인산의 혼합물을 열처리 하는 동안 phosphorus가 입자의 표면에서 내부로 확산으로 이동하였기 때문에 나타난 결과임을 알 수 있다. 인산은 phosphorus와 oxygen의 결합으로 만들어진 화합물로, 인산 처리한 소프트카본에 존재하는 phosphorus는 oxygen과 결합되어 있을 수 있어, phosphorus의 산화 상태를 XPS로 측정하였다. 이 때 입자 표면과 내부에 존재하는 phosphorus의 산화 상태를 비교하기 위해 2 KeV의 가속 전압과 0.1 mA의 이온 빔 전류 조건으로  $\text{Ar}^+$  etching을 각각 0, 1800, 3600 sec 수행한 뒤 XPS 분석을 수행하였다. 그림 15(a)는  $\text{Ar}^+$  etching을 하지 않고 XPS를 측정한 것으로 입자의 표면에 존재하는 phosphorus의 P 2p binding energy를 나타낸 것이며, 측정된 binding energy는 128 ~ 136 eV의 범위에서 관찰되었다. 이 binding energy는 elemental phosphorus의 binding energy인 129.6 eV보다 높아, elemental phosphorus는 존재하지 않고 oxygen과 결합한 상태로 존재하고 있다는 것을 알 수 있었다. 한편 질소 분위기에서 열처리하여 소프트카본을 제조하였기 때문에 phosphate에 의한 binding energy (132.9 eV)보다 높은 binding energy를 가지는 phosphorus는 존재하지 않는다는 것은 134 eV 이상에서 peak의 강도가 거의 나타나지 않는 것으로부터 알 수 있어, 표면에 존재하는 phosphorus는 P-O 결합이



부분적으로 없어진  $\text{PO}_x$  ( $0 < x \leq 4$ ) 형태임을 알 수 있다.[66,67] 한편 인산 처리량에 따른 binding energy를 비교하면 SC-HPO-1과 SC-HPO-2의 binding energy는 130 ~ 132 eV 범위에서 강도가 가장 높은 유사한 peak 형태를 보이는 반면, SC-HPO-3은 133 ~ 134 eV 범위에서 강도가 가장 높아 다른 산화 상태의 phosphorus가 있다는 것을 알 수 있다. 이는 SC-HPO-3의 표면에는 P-O 결합이 부분적으로 없어진 것과 반응하지 않고 남은 phosphate가 같이 존재하고 있음을 나타낸다.  $\text{Ar}^+$  etching을 1800 sec와 3600 sec 수행한 뒤 XPS를 측정한 결과는 각각 그림 15 (b)와 (c)에 나타내었다. SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3 입자를  $\text{Ar}^+$  etching한 뒤 측정한 binding energy는 유사한 결과를 나타내어, phosphorus는 인산 처리량과 표면에서의 깊이에 관계없이 유사한 산화 상태임을 알 수 있었다. SC-HPO-1과 SC-HPO-2는  $\text{Ar}^+$  etching에 관계없이 입자 표면과 내부의 phosphorus의 binding energy는 유사한 형태를 보이고 있어 phosphorus는 표면과 내부에 동일한  $\text{PO}_x$  ( $0 < x \leq 4$ )형태로 존재함을 알 수 있다. 반면 SC-HPO-3는  $\text{Ar}^+$  etching이후 132 eV 부근에서 관찰되었던 peak이 없어져, 입자 표면에 잔존하는 phosphate는 입자 내부로 갈수록 함량이 줄어들어 SC-HPO-1, SC-HPO-2와 같은 형태의  $\text{PO}_x$  ( $0 < x \leq 4$ )형태로 존재함을 알 수 있다. 한편 그림 16에 나타낸 phosphorus의 atomic ratio는  $\text{Ar}^+$  etching을 3600 sec 동안 수행한 뒤 측정한 P 2p peak으로부터 계산한 것으로, 인산 처리량이 증가함에 따라 atomic ratio가 증가하여 입자 내부에 존재하는  $\text{PO}_x$  ( $0 < x \leq 4$ )는 인산 처리량에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다. 이렇게 입자 내부의  $\text{PO}_x$  ( $0 < x \leq 4$ )는 carbon과 결합한 형태로 존재하고 있음을 phosphate와 흑연을 열처리한 결과에 대해 보고한 문헌을 통해 알 수 있다.[68,69] Phosphate를

흑연과 열처리하면 흑연 표면에 C-O-P 결합이 형성되어 흑연의 표면 산화를 억제하는 효과를 나타낸다는 연구가 많이 진행되었는데, 이 때 phosphorus의 산화 상태는 본 연구에서 측정된 것과 유사한 결과를 나타내고 있다. 위의 결과로 인산 처리로 소프트카본의 구조 변화가 일어나는 과정은 다음과 같이 정리할 수 있다. 코크스에 혼합된 phosphate는 열처리 과정 동안 P-O 결합이 부분적으로 없어지며 입자 내부로 이동하여 carbon과 결합, C-O-P 결합을 형성하며 이 결합은 인산 처리량이 많을수록 증가한다. 또 C-O-P 결합은 열처리 과정 동안 소프트카본의 결정 성장을 억제하여 인산 처리 후 소프트카본의 결정성이 낮아지게 되며, 인산 처리량의 증가에 따라 결정성도 낮아지게 된다는 것을 알 수 있다. 이를 확인하여 위하여 SC-HPO-1을  $\text{Ar}^+$  etching을 3600 초 수행한 뒤 측정한  $\text{C } 1s$ ,  $\text{O } 1s$ ,  $\text{P } 2p$ 의 XPS spectrum을 결합에너지별로 구분하여 그림 17에 나타내었다. 그림 17 (a)는  $\text{C } 1s$ 의 결합에너지를 구분하여 나타낸 것으로 5개의 다른 결합에너지로 구분되었다. Peak A는 285.5 eV로 C-C 결합, peak B는 285.5 eV로 C-O 또는 C-O-P 결합, peak C는 287.2 eV로 C=O 결합, peak D와 E는 288 eV 이상에서 구분되는 것으로 각각 COOH와  $\pi$ - $\pi$  결합에 의한 것이다. (b)는  $\text{O } 1s$ 의 결합에너지를 구분하여 나타낸 것으로 3개의 결합에너지로 구분되었다. Peak A는 531 eV로 P-O 또는 C-O 결합, peak B는 533 eV로 P=O 또는 C=O 결합, peak C는 화학적으로 흡착된 O에 의한 것으로 구분되었다. (c)는  $\text{P } 2p$ 의 결합에너지를 구분하여 나타낸 것으로 3개의 결합에너지로 구분되었다. Peak A는 130 eV로 P-OC 결합, peak B와 C는 각각 132, 134 eV로 phosphate에 의한 것으로 구분되었다. 이 결과로 인산 처리로 인해 소프트카본 내에 C-O-P 결합의 형성을 확인하였다.

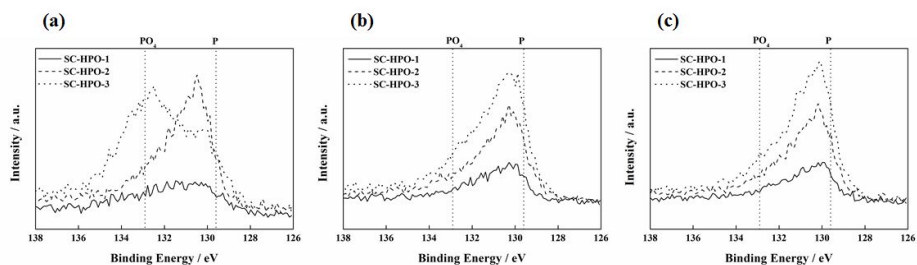


Fig. 15. XPS spetrums of P 2p for SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3 after  $\text{Ar}^+$  etching during (a) 0 sec, (b) 1800 sec, and (c) 3600 sec.

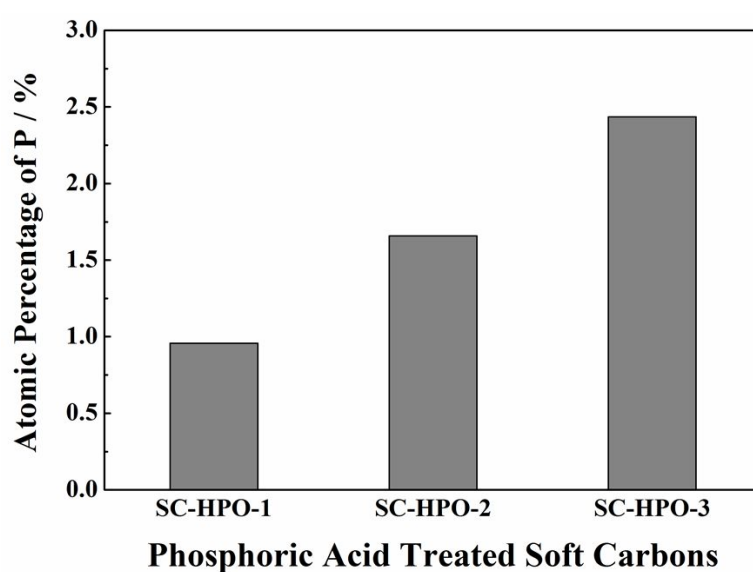


Fig. 16. The atomic ratio of phosphorus for SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3, calculated from XPS spectrums measured after  $\text{Ar}^+$  etching for 3600 sec.

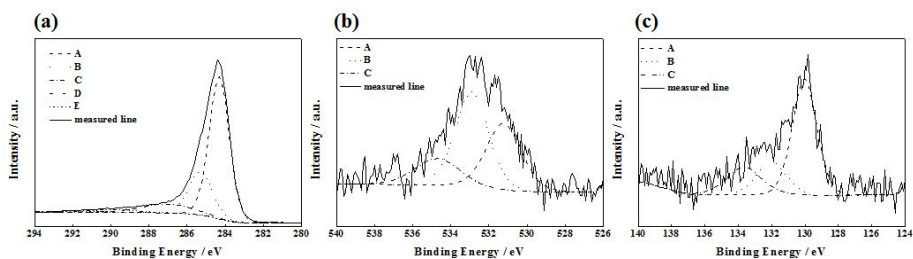


Fig. 17. Deconvolution XPS results of SC-HPO-1 measured at XPS after  $\text{Ar}^+$  etching during 3600 sec; (a) C  $1s$ , (b) O  $1s$ , and (c) P  $2p$ .

인산 처리로 형성된 C-O-P 결합으로 인해 소프트카본에 미치는 구조적 변화를 확인하기 위하여 FIB를 이용하여 SC와 SC-HPO-3의 단면 시편을 제조한 뒤, HRTEM으로 각 단면의 이미지를 측정하였다. 이 때 측정되는 TEM 이미지의 결정 구조를 나타내는 fast Fourier transform (FFT) 패턴에서 결정 구조만을 역으로 이미지화하는 방법으로 각 시편의 구조를 도식화하여 구조 변화를 알아보았다 (그림 18). 그림 18 (a)에는 HRTEM으로 측정한 SC와 SC-HPO-3의 단면 이미지를 나타내었다. HRTEM 측정 시 가속전압은 300 kV로 하여 측정하였으며, 얻어진 단면 이미지는 그림 11에서 확인한 바와 (100) 방향으로는 결정 성장이 수 nm 이하이며, (002) 방향으로는 몇 개의 graphene 층이 적층되어 있는 구조를 나타내고 있다. 하지만 인산을 10 wt%로 처리한 SC-HPO-3은 SC에 비해 (100) 방향과 (002) 방향으로의 결정 성장이 낮은 것을 알 수 있다. 그림 18 (c)와 (d)는 (a), (b)에서 얻어지는 SC와 SC-HPO-3의 FFT 패턴을 나타내었다. FFT 패턴은 (002) 방향으로 적층된 graphene 층의 결정구조를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그림 18 (e), (f)는 (c), (d)의 FFT 패턴에서 (c)에 나타낸 바와 같이 결정 패턴을 masking하여 SC와 SC-HPO-3의 inverse FFT 이미지를 나타낸 것이다. 이 때 결정 구조 이외의 부분은 ImageJ 프로그램을 이용하여 노란색으로 표시하여 나타내었다. 이 노란색은 결정 구조 사이의 나노기공을 나타내는 부분으로 그림에서 확인할 수 있듯이 나노기공의 크기는 2 nm 이하이며 SC-HPO-3의 노란색 부분이 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 인산 처리로 인해 소프트카본 내에 나노 기공이 증가한 것을 나타내는 것이다. 앞서 XPS 측정으로 C-O-P 결합이 인산 처리량에 비례하여 증가하는 것을 확인하였는데, 이 결합은 열처리 과정동안 graphene 층의 성장

을 억제하고, 그 결과 크기가 작은 domain 사이에 나노 기공이 증가하게 된다는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

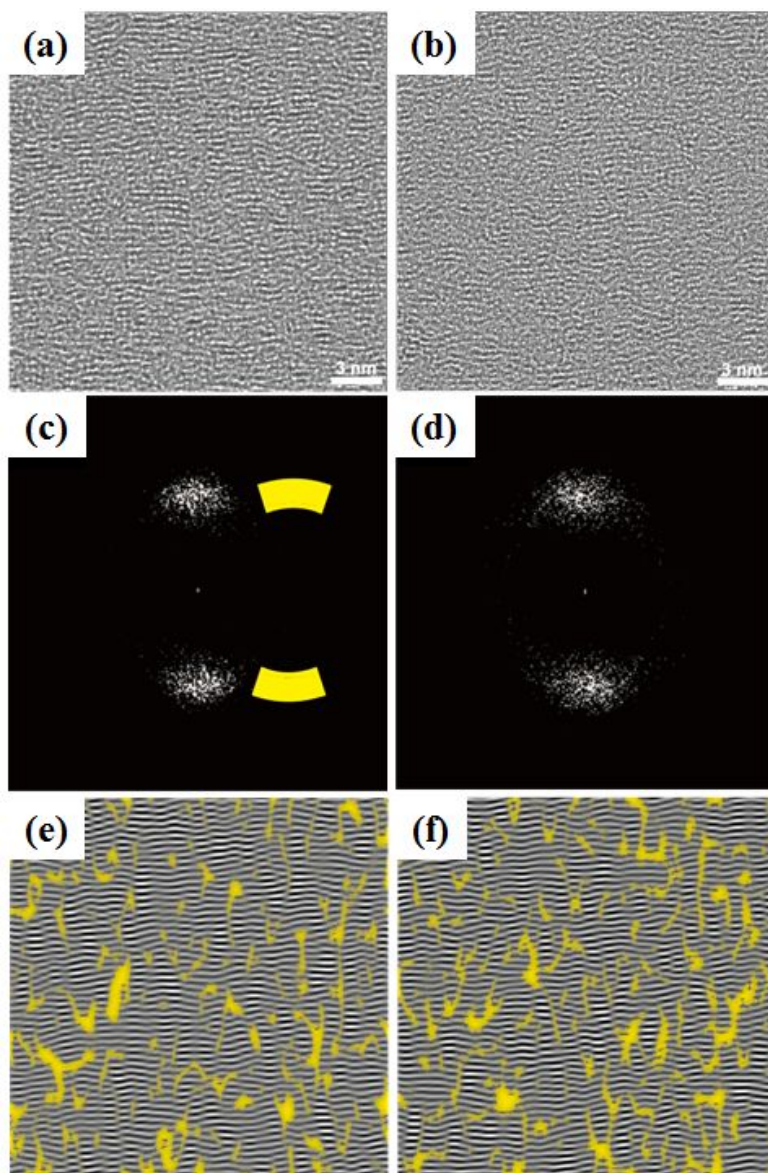


Fig. 18. Cross-sectional HRTEM images for (a) SC and (b) SC-HPO-3. FFT patterns for (c) SC and (d) SC-HPO-3 obtained from each cross-sectional images. Inverse FFTs of (e) SC and (f) SC-HPO-3 obtained by selecting the mask shown the Fig. 18. (c). The yellow color was superimposed on IFFT by using ImageJ software.



#### 4.1.2. 인산 처리한 소프트카본의 전기화학적 특성

인산 처리한 소프트카본의 구조 변화로 인한 전기화학적 특성 변화를 확인하기 위하여 충방전 실험을 수행하였으며 그 결과를 그림 19에 나타내었다. 그림 19는 0.2 CmA의 전류로 충방전했을 때 소프트카본의 전위 변화를 나타낸 것이다. SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3의 충전과 방전 용량 모두 SC에 비해 증가하였으며, 인산 처리량에 비례하여 증가하였다. 또한 방전 시 0.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 이상에서 발현되는 용량이 인산 처리로 인해 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 방전 시 각 전위에서의 방전 용량의 차이를 확인하기 위하여 첫 번째 방전 전위의 differential capacity plot을 그림 20에 도시하였다. 전위가 0.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 이하에서 발현되는 방전 용량은 인산 처리에 관계없이 유사한 반면, 0.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 이상에서는 인산 처리한 소프트카본의 방전 용량이 증가하였으며, 인산 처리량에 비례하여 증가하였다. 이를 확인하기 위하여 그림 21에는 소프트카본의 첫 번째 방전 시 각 전위별 용량을 표시하여 나타내었다. Cross check 무늬는 0~2 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ), 오른쪽 사선 무늬는 0~0.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ), 왼쪽 사선 무늬는 0.5~2 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )의 전위 영역에서 발현되는 방전 용량을 나타낸 것이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 0~2 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )에서 방전 용량의 증가는 0.5~2 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 전위 영역에서 증가되는 방전 용량에 의한 것이다. 반면 0~0.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )에서 발현되는 방전 용량은 인산 처리에 관계없이 유사하였다. 이는 앞서 인산 처리로 인한 구조 변화에서 나노 기공의 증가를 확인하였는데, 나노 기공에 저장된 리튬이온은 0.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 이상에서 발현된다는 것을 알 수 있다. 이를 정리하여 표 3에 나타내었다.

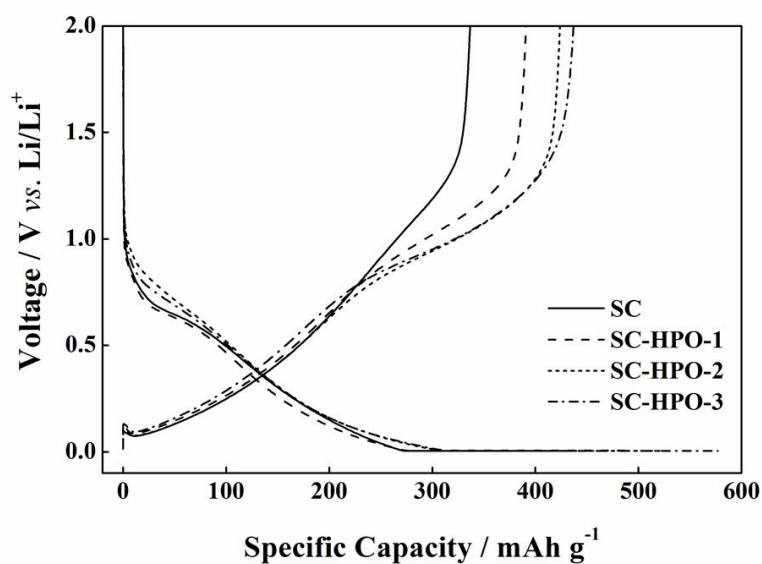


Fig. 19. First Charge-discharge curves tested at 0.2 CmA current for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

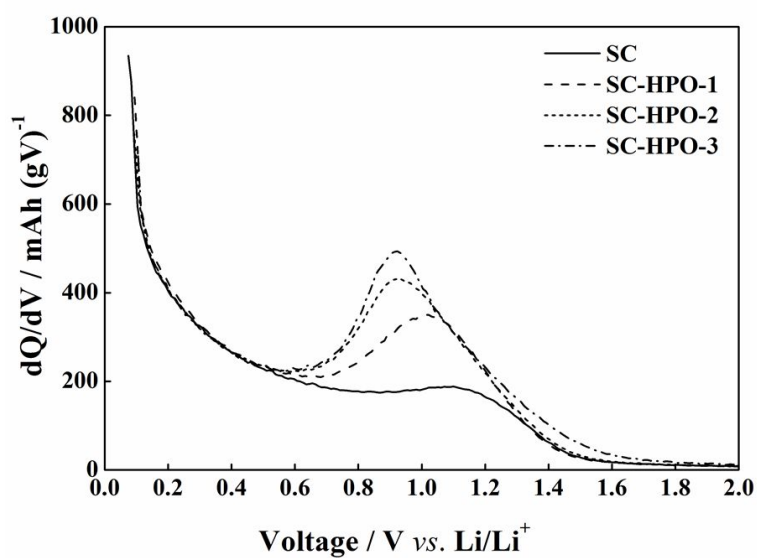


Fig. 20. Differential capacity plots of first discharge curve for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

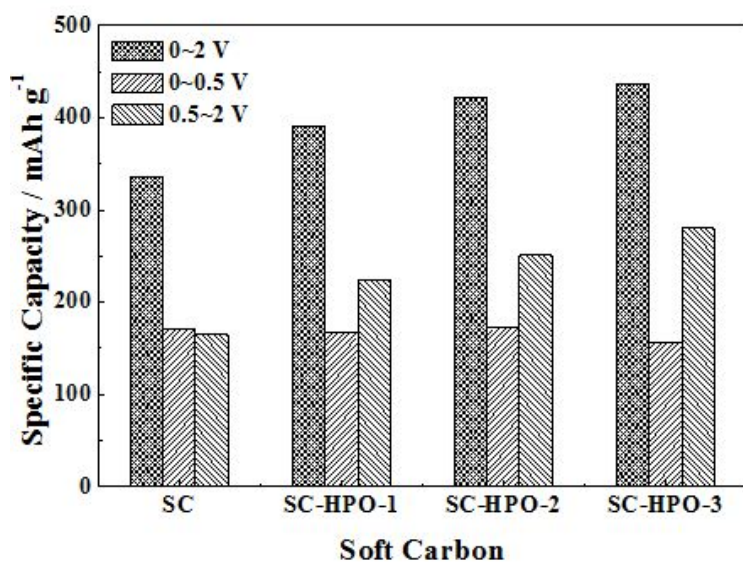


Fig. 21. Discharge capacities of SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3 according to voltages. Cross check represents the capacity from 0 to 2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), right check from 0 to 0.5 (vs. Li/Li<sup>+</sup>), and left check from 0.5 to 2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>).

Table 3. The electrochemical properties of SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3 at first cycle.

Soft carbons	First cycle			Discharge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	
	Charge (mAh g <sup>-1</sup> )	Discharge (mAh g <sup>-1</sup> )	Efficiency (%)	≤ 0.5 V (vs. Li/Li <sup>+</sup> )	> 0.5 V (vs. Li/Li <sup>+</sup> )
SC	436	336	77.1	171	165
SC-HPO-1	488	391	80.1	167	224
SC-HPO-2	525	423	80.6	172	251
SC-HPO-3	577	437	75.7	157	280

SC-HPO-1과 SC-HPO-2는 SC에 비해 방전 용량은 증가하고 충방전 효율은 높아졌으나 SC-HPO-3의 경우 방전 용량은 증가하였지만 효율은 감소하였다. 이는 SC-HPO-3의 입자 표면에 잔존하고 있는 phosphate에 의해 표면에서의 비가역 반응이 증가하였기 때문인 것으로 예측된다. 한편 0.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)까지 방전 용량은 모든 소프트카본이 157 ~ 172 mAh g<sup>-1</sup>로 유사하지만, 0.5 ~ 2.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 범위에서 발현되는 방전 용량은 인산 처리로 증가하였으며 인산 처리량에 비례하여 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 인산 처리로 소프트카본에 추가적인 리튬이온의 저장 공간이 생성되었음을 나타내는 것이며, 이곳에 저장된 리튬이온은 0.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이상에서 탈리된다는 것을 나타내는 것이다.

나노 기공에 삽입되는 전위영역을 확인하기 위하여 그림 22에 각 소프트카본의 두 번째 충전의 differential capacity plot을 도시화하였다. 나노 기공에 삽입된 리튬이온은 0.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이상에서 탈리되는 반응 특성을 나타내었는데, 그림 22에서 확인할 수 있듯이 인산 처리한 소프트카본에서 0.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이상의 전위에서 충전 용량의 증가가 없는 것을 알 수 있다. 이에 인산 처리한 소프트카본의 0.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이상에서 방전 용량 증가에 상응하는 리튬이온의 삽입 전위를 분석하기 위하여 SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3에 대해 충전 종료 전위를 각각 0.005, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)로 다르게 하여 충·방전 실험을 진행하였다. 이 때 충전 조건은 각각의 충전 종료 전위까지 0.2 CmA의 전류로 정전류 충전한 뒤 충전 종료 전위에서 전류 값이 0.01 CmA일 때 충전이 종료되도록 하였다. 그림 23 (a), (b), (c), (d)에는 각각 SC, SC-HPO-1,

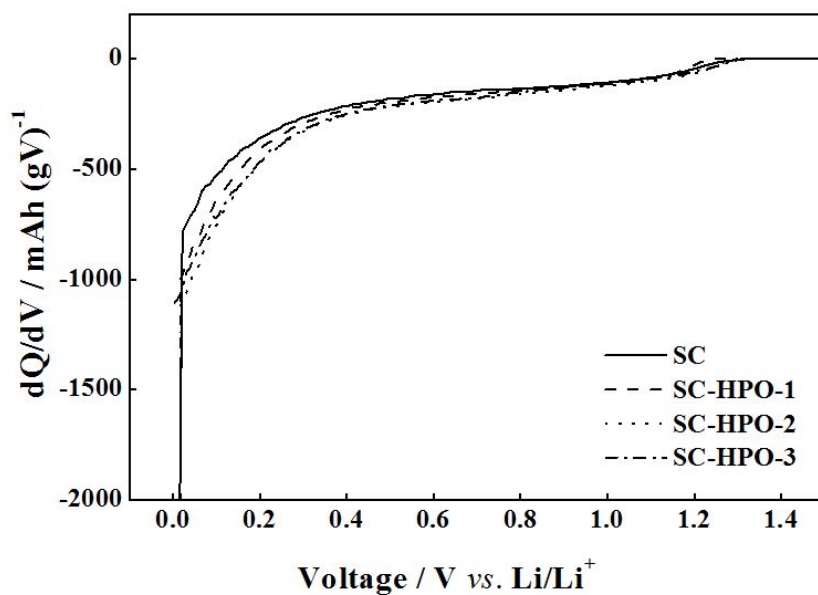


Fig. 22. Differential capacity plots for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3 during 2<sup>nd</sup> charge.

SC-HPO-2, SC-HPO-3의 충전 종료 전위에 따른 첫 번째 방전 전위 곡선을 나타내었다. 모든 소프트카본은 충전 종료 전압이 낮아질수록 충전 용량 값은 증가하고 정전압 충전에 의한 충전 용량이 증가하는 특성을 나타내었다. 충전 종료 전압이 낮아짐에 따라 정전압 충전 용량이 증가하는 것은 리튬이온이 저장 공간에 삽입되는 속도론적인 관점에서 설명할 수 있다. 0.2 CmA의 전류 값으로 충전 종료 전압까지 정전류 충전된 후 충전 종료 전압에서 정전압 충전을 하게 되면 전류 값은 0.2 CmA 이하의 값으로 낮아지면서 0.01 CmA가 되면 종료되게 된다. 정전류 과정동안에는 입자 내에서 부분적으로 리튬이온의 분포 차이에 의한 전압 불균형 현상이 발생하게 되는데, 이는 정전압 충전 과정동안 리튬이온의 각 전압에서 반응할 수 있는 저장 공간으로 이동하여 전압이 평형 상태에 이르게 된다. 즉 정전압 충전 용량이 크다는 것은 정전류 충전이 종료된 시점의 리튬이온의 분포 차이가 크다는 것을 나타내며 이는 리튬이온의 이동이 빠르지 못하기 때문이라고 설명할 수 있다. 즉 0.1 ~ 0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전압 범위에서 리튬이온을 저장하는 공간으로의 리튬이온의 이동은 속도가 느리다는 특성이 있다고 할 수 있다. 그림 24 (a), (b), (c), (d)에는 각각 SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3의 충전 종료 전압에 따른 방전 전위 곡선의 differential capacity plots을 나타내었다. 모든 소프트카본은 충전 종료 전압이 0.1 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)에서 0.005 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)로 낮아질수록 0.6 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이상에서 발현되는 방전 용량이 증가하였다. 이는 방전 시 0.6 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이상의 범위에서 탈리되는 리튬이온은 충전 시 0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 근처의 낮은 전위에서 소프트카본으로 삽입된다는 것을 나타내는 것이다. 이런 반응 특성에 대해서는 소프트카본 내부에 존재하는 나노 기공에 리



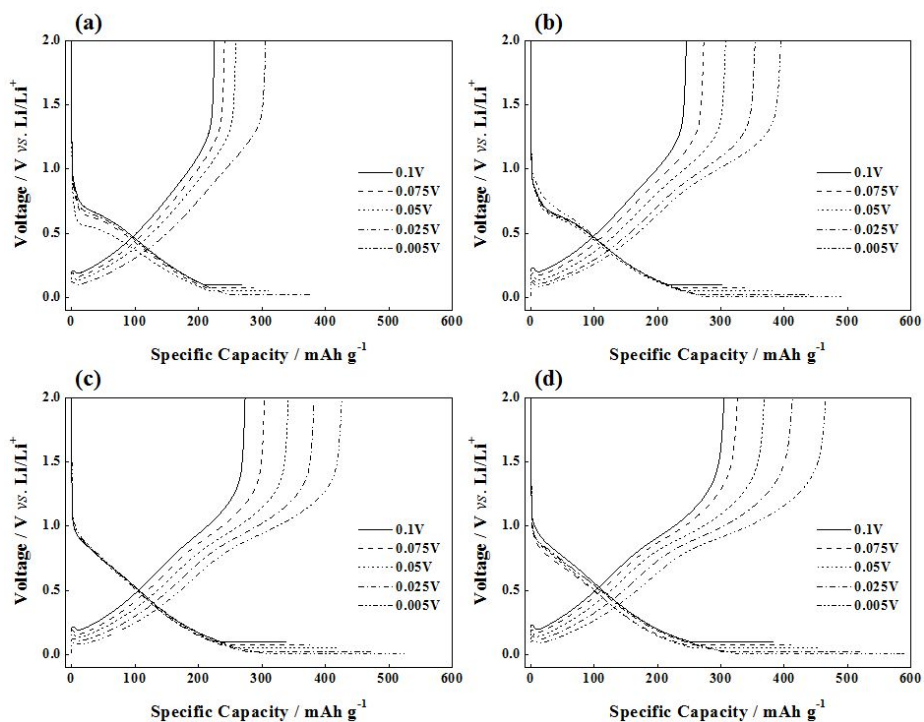


Fig. 23. Voltage profiles according to the different charge cut-off voltages for (a) SC, (b) SC-HPO-1, (c) SC-HPO-2, and (d) SC-HPO-3. Charge cut-off voltages were 0.005, 0.025, 0.05, 0.075, and 0.1 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), respectively.

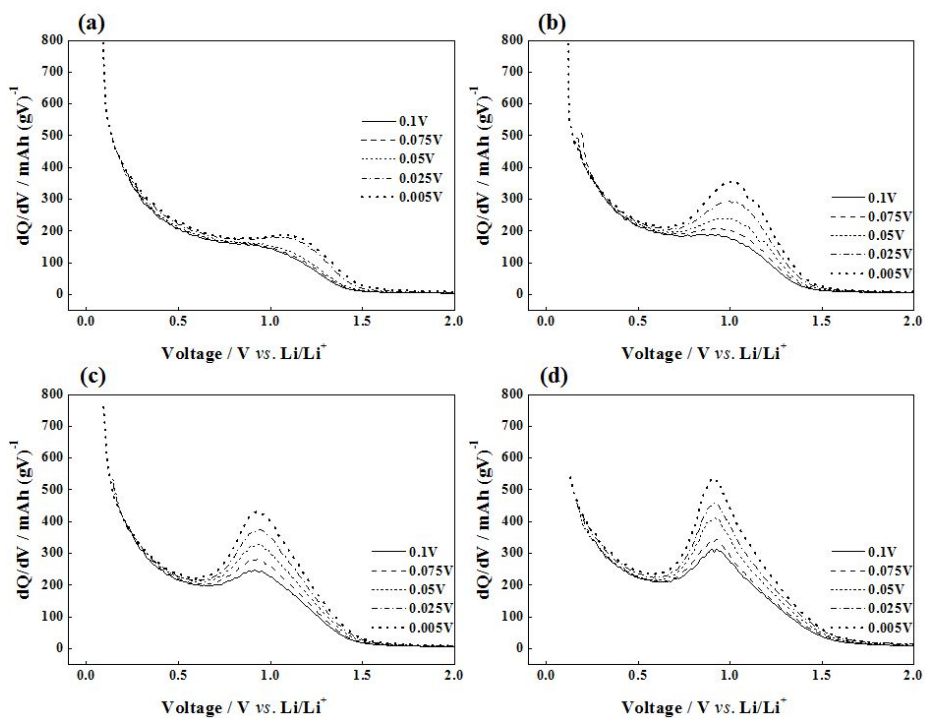


Fig. 24. Differential capacity plots of first discharge voltage curves due to the different charge cut-off voltages for (a) SC, (b) SC-HPO-1, (c) SC-HPO-2, and (d) SC-HPO-3. Charge cut-off voltages were 0.005, 0.025, 0.05, 0.075, and 0.1 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ), respectively.

튴 이온이 저장·탈리되는 반응 기구로 보고하고 있다.[63,65,70] 이 반응 기구는 충전 시 리튴 이온은 흑연 층간에 먼저 intercalation 반응으로 저장된 이후 나노 기공으로 저장되며, 방전될 때에는 흑연 층간에 저장된 리튴 이온이 de-intercalation 반응으로 먼저 탈리된 후 나노 기공에 저장된 리튴이온이 흑연 층간을 거쳐서 탈리되는 hysteresis 반응으로 설명하고 있다. 즉 인산 처리한 소프트카본은 입자 내부의 나노 기공에 리튴이온이 삽입·탈리되는 반응 특성을 나타내고 있으며 인산 처리함량의 증가에 따라 그 정도가 커지고 있는 것을 알 수 있다.

인산 처리한 소프트카본의 증가된 방전 용량의 가역성을 확인하기 위하여 수명 특성을 평가하여 그림 25에 나타내었다. 수명 평가는 0.2 CmA의 전류로 3 회 충방전 (활성화, formation) 한 뒤 0.5 CmA의 전류로 20 회 충·방전하는 조건으로 수행하였다. SC-HPO-1은 20 회 충방전 후에 344 mAh g<sup>-1</sup>의 방전 용량을 유지하였으나, SC, SC-HPO-2, SC-HPO-3은 각각 218, 165 mAh g<sup>-1</sup>의 방전 용량을 나타내었으며, 20번째 방전 용량의 유지율은 첫 번째 방전 용량 대비 SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3가 각각 92.4, 97.6, 67.2, 62.1 %로 SC-HPO-1이 가장 우수한 수명 특성을 나타내었다. 인산 처리량의 증가에 따라 용량 열화가 심한 이유를 알아보기 위해 SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3의 20번째 방전 전위곡선에 대해 differential capacity plots을 그림 26에 나타내었다. 인산 처리량이 많을수록 전위 영역에서 발현되는 용량 감소가 많이 발생했다는 것을 알 수 있으며, 특히 형성된 나노 기공에 의한 용량이 발현되는 0.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이상의 용량 감소가 심한 것을 알 수 있다. 이를 통해 인산 처리량이 증가할수록 형성된 나노 기공에 의해 방전 용량은 증가하

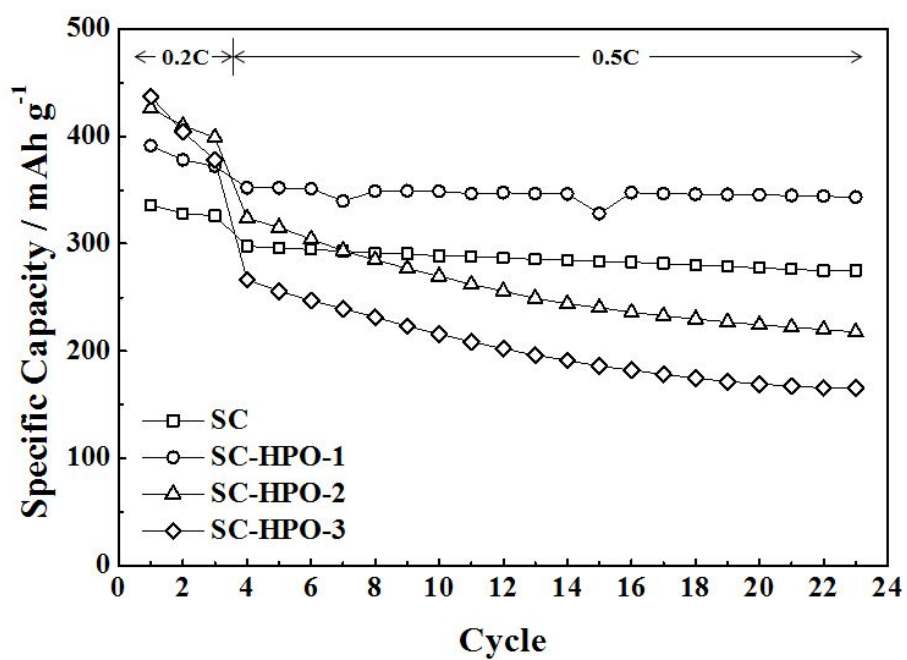


Fig. 25. Cyclic performance of SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3 at 0.5 CmA current for 20 cycles.

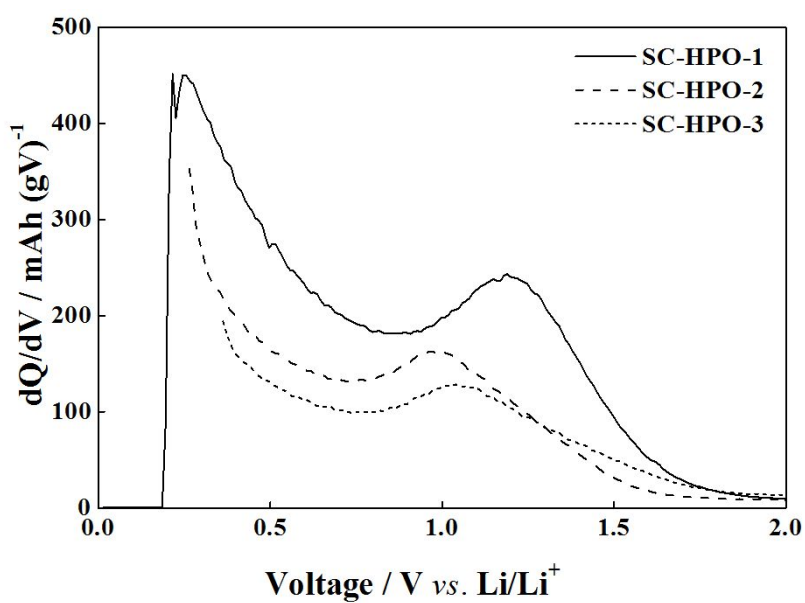


Fig. 26. Differential capacity plots of 20<sup>th</sup> discharge voltage curves for SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

지만 가역성은 낮아지는 것을 알 수 있었고, 나노 기공에 의한 용량의 가역성은 인산을 2 wt% 처리했을 때가 가장 우수함을 확인하였다.

인산 처리한 소프트카본의 율별 방전 특성 평가는 0.2 CmA로 충전한 뒤 각각 0.2, 0.5, 1, 2 CmA의 전류 값으로 방전하여 측정하였다. 그림 27에는 각 전류 값에 대한 방전 용량의 유지율 (vs. 0.2 CmA에서의 방전 용량)을 나타내었다. 가장 전류 값이 높은 2 CmA에서 SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3은 각각 62, 85, 70, 70 % (vs. 0.2 CmA에서의 방전용량)의 용량 유지율을 나타내어 SC-HPO-1의 율별 방전 특성이 가장 우수함을 확인하였다. 인산 처리함량에 따른 율별 방전 특성을 비교하면 인산 처리함량이 2 wt%로 가장 작은 SC-HPO-1이 가장 우수하였다.

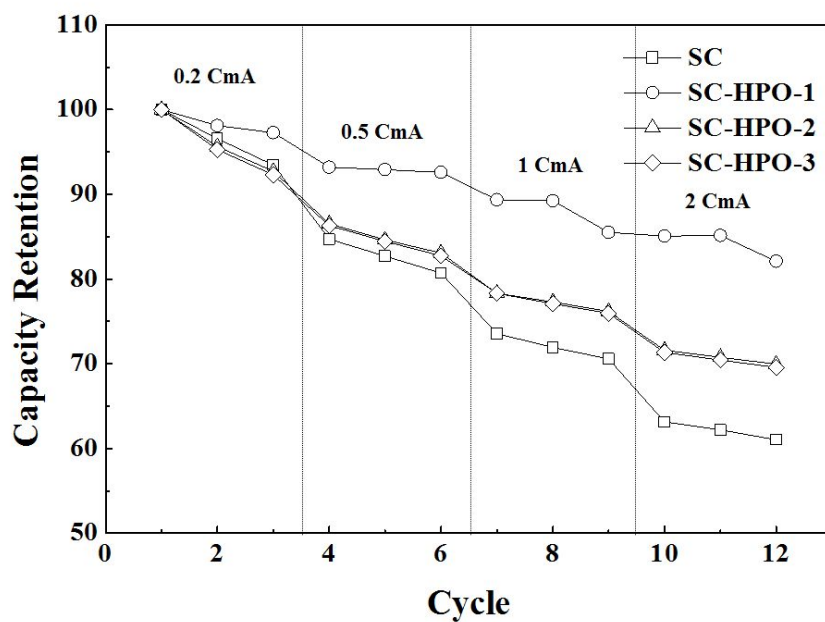


Fig. 27. Rate-capabilities for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3 measured at 0.2, 0.5, 1, and 2 CmA currents.

#### 4.1.3. 구조적 특성과 전기화학적 특성과의 연관성

앞에서 인산 처리한 소프트카본의 구조적 특성 변화와 전기화학적 특성을 살펴보았다. 인산과 코크스를 혼합하여 제조한 소프트카본에는 phosphorus가 입자 표면에서 약 1  $\mu\text{m}$  깊이까지 존재하고 있는 것을 EDS 분석으로 확인하였고, 또한 phosphate ( $\text{PO}_4$ )에서 oxygen이 부분적으로 결합이 끊어진 상태인  $\text{PO}_x$  ( $0 < x \leq 4$ )로 존재하고 있으며, C-O-P 형성되어 있으며, 결합의 양은 인산 처리함량에 비례하여 존재하고 있는 것을 XPS 분석으로 확인하였다. 인산 처리한 소프트카본은 방전 용량이 증가하였으며 인산 처리를 하지 않은 소프트카본과 비교하면 0 ~ 0.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )의 전압 범위에서는 방전 용량의 변화는 거의 없으나 0.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 이상의 전압 범위에서 용량 증가가 일어나며, 이런 전기화학적 특성은 인산 처리함량에 비례하는 것을 확인하였다. 방전 용량의 증가에 상응하는 리튬이온은 충전 시 0 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 부근에서 충전되는 것을 확인하여 hysteresis가 큰 반응임을 확인하였다. 이런 전기화학적 반응 특성에 앞서 설명한 바와 같이 소프트카본 내부에 존재하는 나노 기공에 리튬이온이 저장·탈리되는 반응 기구로 보고하고 있다. 이 반응 기구는 충전 시 리튬이온은 흑연 층간에 먼저 intercalation 반응으로 저장된 이후 나노 기공으로 저장되며, 방전될 때에는 흑연 층간에 저장된 리튬이온이 de-intercalation 반응으로 먼저 탈리된 후 나노 기공에 저장된 리튬이온이 흑연 층간을 거쳐서 탈리되며 이 반응이 0.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 이상의 전압 영역에서 일어나기 때문에 충·방전의 전압 차이가 큰 hysteresis 반응으로 설명하고 있다. 인산 처리한 소프트카본에서 위와 같은 특성의 전기화학적 반응을 나타내는 것으로부터 인산 처리



로 인해 입자 내부에 나노 기공의 형성을 확인하였다. 그림 28에는 EVS 측정으로 얻어진 SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3의 충방전 용량을 비교한 것이다. EVS 측정은 0~2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전위 범위에서 20 mV 간격으로 정전압 충·방전을 실시한 것으로 각 단계에서의 종료 조건이 0.1 CmA이기 때문에 리튬이온의 이동에 따른 속도론적인 영향을 배제할 수 있는 특징이 있다. 따라서 그림 28은 리튬이온과 소프트카본과의 전기화학적 반응이 pseudo-equilibrium 상태를 나타내는 것이다. 충전 용량은 1.2~0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 전위 영역에서 인산 처리량에 비례하여 증가하며, 특히 0.1~0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 전위 범위에서 급격히 증가하였다. 방전 시에는 0~1.8 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 전위 범위에서 방전 용량이 인산 처리량에 비례하여 증가하지만 0.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이상의 전위 범위에서 급격히 증가하는 결과를 확인할 수 있다. 그림 18에서 확인한 바와 같이 인산 처리로 인해 소프트카본의 graphene 층의 결정 성장은 억제되어 나노 기공이 증가하였기 때문에 충·방전의 용량 증가는 나노 기공에 리튬이온이 삽입·탈리되었기 때문이다. 또한 그림 19에서 충전 시 0.1~0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), 방전 시 0.5~2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전위 영역에서 충·방전의 용량이 증가하였기 때문에 0~2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 전위 영역에서의 충·방전의 용량 증가는 graphene 층간에 삽입·탈리되는 리튬이온에 의한 것이 아니라 나노 기공에 저장·탈리되는 리튬이온에 의한 것이며, 이 나노 기공에 저장·탈리 반응의 속도가 느리기 때문에 0.2 CmA의 전류로 충·방전한 결과에서는 확인되지 않지만 EVS 측정으로 정전압 충·방전을 실시하였을 경우 나타나는 결과임을 알 수 있다. 소프트카본과 리튬이온의 전기화학적 반응 특성에 대해 Mochida et al.은 다음과 같이 네 가지의 저장 sites로 보고하고 있다[71]. i) 0.25~2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 전위

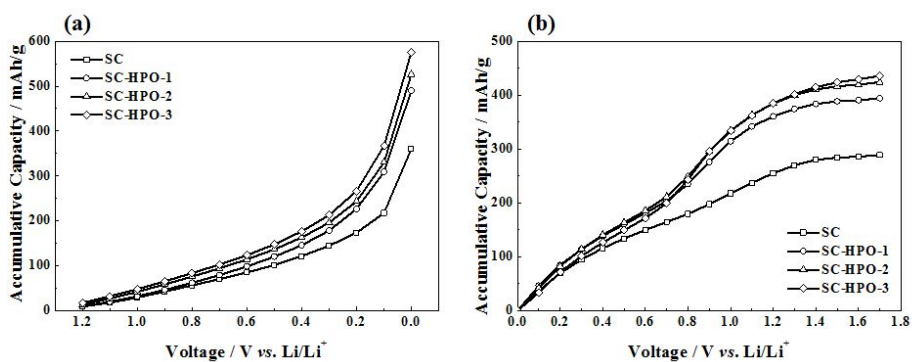


Fig. 28. Accumulative specific capacities for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3 during (a) charge and (b) discharge. These results were measured by EVS test.

영역에서 domain과 graphene 층의 표면에 리튬이온이 가역적으로 흡착·탈착하는 반응, ii) 0.25~0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 전위 영역에서 리튬이온이 graphene 층간에 intercalation·de-intercalation 하는 반응, iii) domain 사이에 존재하는 나노 기공에 리튬이온이 저장·탈리되는 반응 (충전 전위 : 0.1~0 V, 방전 전위 : 0.8~2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)), iv) 나노 기공과 유사한 atomic defects (나노 기공과 충·방전 전위 동일). 이 문헌에서는 나노 기공과 atomic defects를 구분하여 설명하고 있으나, 리튬이온의 반응 특성이 동일하여 충·방전 전위가 동일하다고 보고하고 있다. 본 논문에서는 나노 기공과 atomic defects를 TEM으로 구분하기 어렵기 때문에 다음과 같이 세 가지의 리튬이온의 저장 sites로 구분하였다. i) domain과 graphene 층의 표면, ii) graphene 층간, iii) domain 사이의 나노 기공. 그림 29에는 세 가지의 리튬이온의 저장 sites에 따른 충·방전의 반응 전위를 구분하여 나타내었다. I은 리튬이온이 domain과 graphene 층의 표면에 흡착하는 반응으로 1.2~0.25 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)에서 일어나며, II와 III는 0.25~0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전위 범위로 리튬이온이 graphene 층간에 intercalation되는 반응이 일어나며, III은 0.1~0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 전위 범위로 리튬이온이 graphene 층간에 intercalation되는 반응과 나노 기공에 저장되는 반응이 동시에 일어나는 영역이다. IV은 리튬이온이 graphene 층간에서 de-intercalation되는 반응이 일어나는 전위 영역으로 0~0.25 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 전위 범위이며, V와 VI는 0.25~1.2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 전위 범위에서 domain과 graphene 표면에 흡착된 리튬이온이 탈착되는 반응이 일어나는 영역이다. 마지막으로 VI는 나노 기공에 저장된 리튬이온이 탈리되는 반응이 일어나는 영역으로 0.5~1.2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전위 영역을 나타내는 것이다. 그림 30에는 인산 처리로 내부에 나노 기공이 형성된 소

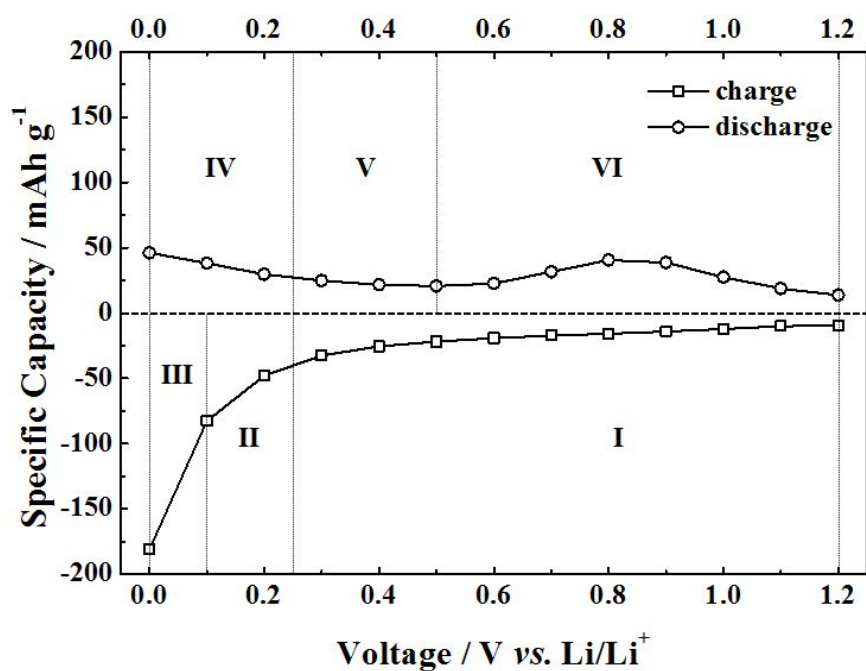


Fig. 29. EVS results for SC-HPO-1 during 1<sup>st</sup> charge and discharge. I, II, and III represent for the reaction voltage during charge and IV, V, and VI during discharge.

프트카본과 리튬이온의 전기화학적 반응을 도시화하여 나타내었다. 인산 처리로 나노 기공이 형성된 소프트카본에 리튬이온이 삽입될 때 1.2~0.25 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 전위에서 제일 먼저 domain과 graphene 층의 표면에 리튬이온이 흡착되고, 0.25~0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)에서 graphene 층간에 리튬이온이 intercalation 반응으로 저장된다. 한편 0.1~0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전위 영역에서 graphene 층간을 따라 리튬이온이 나노 기공으로 저장되는 반응이 일어나게 된다. 방전 시에는 0~0.25 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 전위 영역에서 graphene 층간에 저장된 리튬이온이 de-intercalation되어 빠져나오며, 0.25~1.2V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 전위 영역에서 domain과 graphene 표면에 흡착된 리튬이온이 탈착되는 반응이 일어나게 된다. 한편 나노 기공에 저장된 리튬이온은 0.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이상의 전위에서 graphene 층간을 따라 탈리되는 반응이 일어나게 된다.

XPS, EDS, TEM 결과를 바탕으로 인산 처리한 소프트카본에 나노 기공이 표면에 편재하여 형성되는 것을 확인하였다. 표면에 편재된 나노 기공은 리튬이온의 저장 공간으로 작용하여 방전 용량을 향상시키고 입자 내부에서의 짧은 확산 거리로 인해 출력 특성이 향상되는 결과를 확인할 수 있었다 (SC-HPO-1). 그림 31에는 인산 처리로 인한 소프트카본의 미세 구조의 모식도를 인산을 처리하지 않은 소프트카본과 비교하여 나타내었다. 그림 31 (a)는 900 °C의 온도에서 열처리한 소프트카본의 미세 구조를 나타내었는데, graphene layer는 10 개 층 이내로 적층되어 있고, a 축 방향으로의 결정 성장은 10 nm 정도로 성장된 nano main의 구조를 가지고 있다. 나노 기공은 nano domain 사이에 형성되어 있어 리튬이온은 graphene 층 사이에 intercalation 반응과 나노 기공에 저장되는 전기화학적 특성을 나

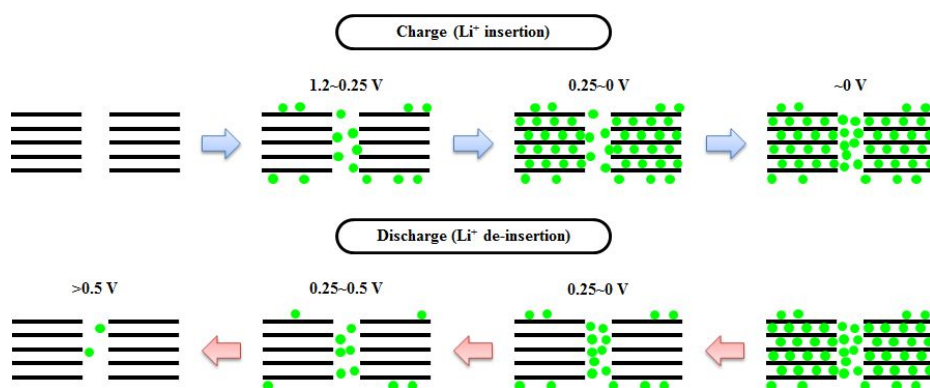


Fig. 30. Visualization of electrochemical reaction between lithium ions and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-treated soft carbon during charge and discharge.

타내게 된다. 그림 31 (b)는 코크스와 인산을 혼합하여 900 °C의 온도에서 열처리한 소프트카본의 미세 구조를 모식화하여 나타낸 것이다. Graphene 층의 적층 구조와 nano domain 특성을 나타내어 기본적인 구조적 특성은 900 °C에서 열처리한 소프트카본과 같은 구조이지만 인산 처리로 인해 graphene edge에 C-O-P 결합이 형성되어 a 축 방향의 결정 성장을 억제하여 보다 작은 크기로 nano domain이 형성되며, 이 때문에 나노 기공이 더 많이 형성되게 된다. 그림 31 (c)는 인산 처리한 소프트카본 입자의 모식도를 나타낸 것으로 형성된 나노 기공은 표면에서 1  $\mu\text{m}$  정도의 깊이에서만 존재하고 있다. 즉 증가된 방전 용량과 우수한 출력 특성은 이와 같이 표면에 나노 기공이 형성되었기 때문인 것을 알 수 있다.

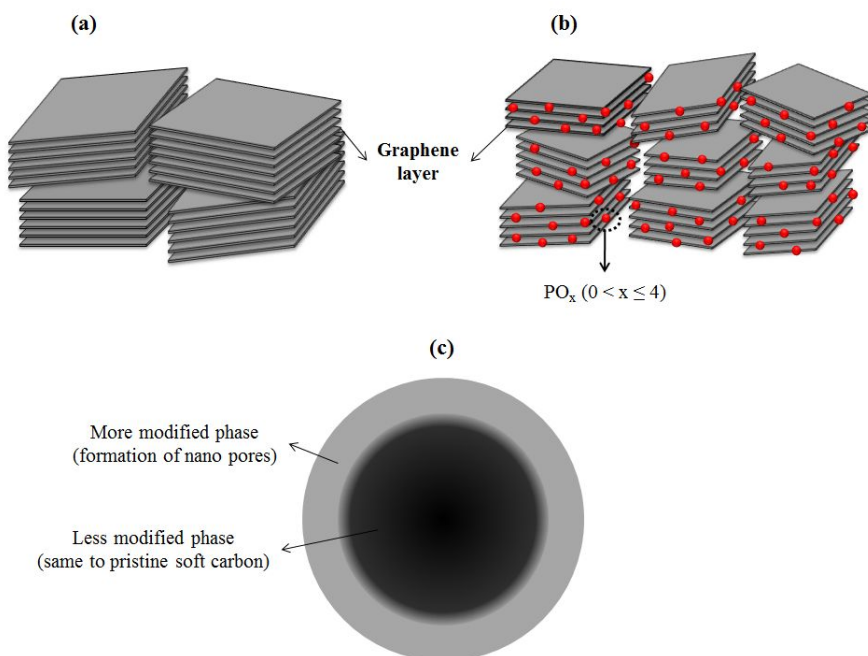


Fig. 31. Schematic figures for micro-structures of (a) pristine soft carbon and (b)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -treated soft carbon at  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . And (c) figure for the  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -treated soft carbon with formed nano-pore near surface of particle.



## 4.2. 조립화 흑연의 특성

지구온난화 문제와 화석원료 고갈에 따라 리튬이온전지를 사용하는 하이브리드 전기자동차 (hybrid electrical vehicle, HEV)나 전기자동차 (electrical vehicle, EV)의 필요성이 높아지고 있다. 현재 상용화된 하이브리드 자동차에 탑재된 리튬이온전지는 엔진의 보조동력으로 사용되어 고출력과 장수명 특성이 요구되며, 고용량에 대한 필요성은 크지 않다. 반면 플러그인 하이브리드 전기자동차 (plug-in hybrid electrical vehicle, PHEV)와 전기자동차는 일정 거리를 전기 모터로만 주행이 가능해야 하기 때문에 여기에 사용되는 리튬이온전지는 출력 특성뿐만 아니라 고용량 특성을 충족시켜야 한다. 현재 하이브리드 전기자동차용 리튬이온전지의 음극물질로 사용되는 하드카본이나 소프트카본은 출력과 수명 특성은 우수하나 용량이  $250 \text{ mAh g}^{-1}$  이하로 제한적이어서, 고출력·고용량 특성을 가지는 음극물질의 개발이 요구되고 있다. 흑연계 음극물질의 가역용량은  $360 \text{ mAh g}^{-1}$  이상으로 하드카본이나 소프트카본에 비해 높으나 출력 특성과 수명 특성을 만족시키지 못하여 이를 개선시키기 위한 연구가 많이 진행되고 있다.

Herold가 기체상 리튬의 흑연 층간 삽입물 (graphite intercalation compound, GIC)을 처음으로 밝힌 이후, 흑연계 물질은 리튬이온전지의 음극물질로 많은 연구가 진행되어왔다. 흑연의 구조는 그림 32에 나타낸 바와 같이  $sp^2$ -혼성 궤도의 탄소 원자가 육각평면으로 서로 결합하여 탄소육각망상면이 형성되고, 이 탄소 망면 상하에 위치하는  $\pi$  전자가 이들 망면을 결합시킴으로써 얻어진다. 충·방전 동안 흑연계 물질은 환원 반응이 진행되어 리튬이온이 흑연층 내로 삽입

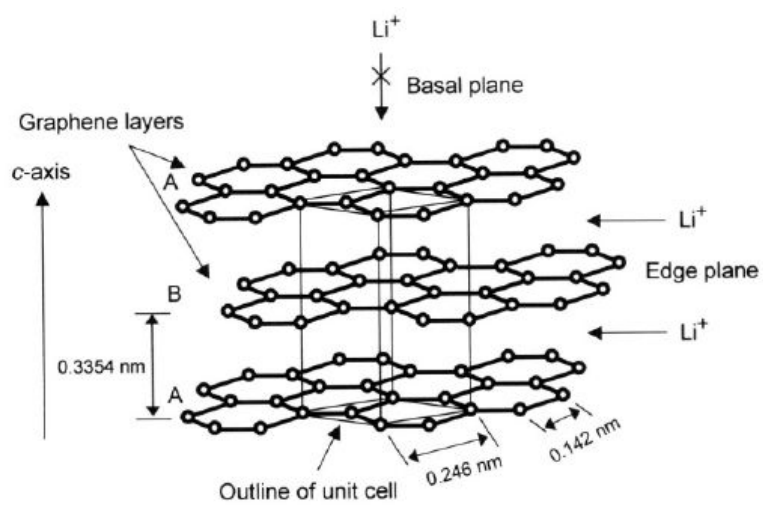


Fig. 32. Structure of graphite; hexagonal structure and ABAB stacking of graphene layers with interlayer spacing of 0.3354 nm.

되어  $\text{Li}_x\text{C}_6$  ( $0 < x \leq 1$ )의 화합물을 형성하며, 방전 시에는 산화 반응으로 리튬이온이 탈리된다. 흑연계 물질의 출력 특성이 좋지 못한 이유는 이런 전기화학 반응은 흑연의 모서리 면을 통해서만 일어나고, 흑연 층간 내에서의 리튬이온의 확산 속도가 느리기 때문이다. 흑연계 물질의 수명 특성은 전해질의 전기화학적 분해 반응과 밀접한 관계가 있다. 리튬이온의 삽입·탈리 반응은  $0.1 \sim 0.2 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 의 전압 범위에서 일어나기 때문에 리튬이온전지에 사용되는 유기계 전해액은 흑연 표면에서 전기화학적 분해가 일어나 부산물의 유기 복합물의 피막 (solid electrolyte interface, SEI)이 흑연 표면에 코팅되게 된다.(그림 33) 대부분의 SEI는 첫 번째 충전과정동안 생성되며 이 SEI의 안정성이 흑연 물질의 수명 특성에 영향을 주게 된다. 한번 생성된 SEI가 이후 충·방전과정 동안 분해가 되지 않으면 흑연 표면에서의 추가적인 분해가 일어나지 않지만, 생성된 SEI의 분해가 일어나면 추가적인 전해질의 분해가 지속적으로 일어나게 되어 리튬이온전지의 수명 열화가 발생하게 된다. 이를 해결하기 위해 흑연 물질의 표면개질과 안정한 SEI를 생성하기 위한 전해액 첨가제에 대한 연구가 많이 진행되었다.[72-74]

따라서, 본 장에서는 천연흑연의 출력 특성과 수명 특성을 개선하기 위하여 평균 입자 크기가  $5 \mu\text{m}$  (NG-5)와 피치를 사용하여 제조한 조립화 흑연을 제조하여 구조적 특성과 전기화학 특성을 분석하였다. 또한 리튬이온전지의 안정성과 직결되는 음극 물질의 열적 특성에 대해서도 알아보았다.

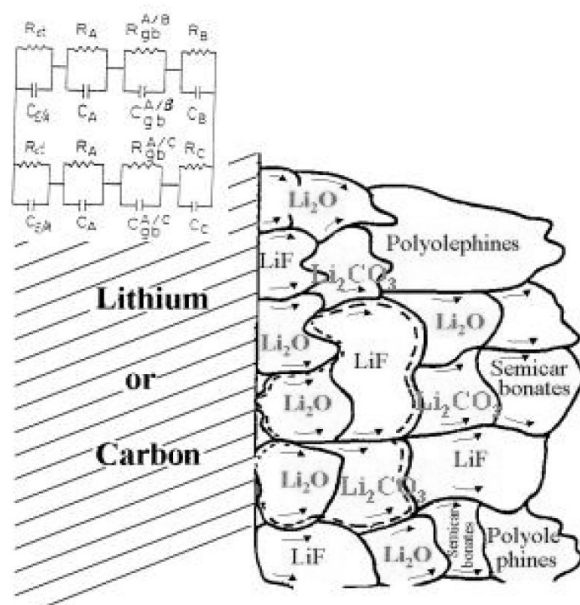


Fig. 33. Schematic figure of SEI on the anode materials; inorganic and organic compounds are formed by decomposition of electrolyte.

#### 4.2.1. 조립화 흑연의 제조

조립화 흑연의 원료로 NG-5와 피치를 사용하였으며, 조립화 흑연 제조에 앞서 피치의 열적 특성과 열처리 온도에 따른 전기화학적 특성을 알아보았다. 그림 34에는 열처리 조건과 동일한 아르곤 분위기에서 측정한 TGA와 DSC 결과를 나타내었다. 그림 34 (a)에 나타난 TGA 결과는 피치가 300 °C의 온도에서 무게가 감소하기 시작하여 500 °C 정도부터는 무게 감소가 거의 일어나지 않았으며 1000 °C까지 온도를 올렸을 경우 59%의 무게가 남아 있음을 알 수 있다. 조립화에 사용한 피치는 석유계 피치로 원소분석을 통해 탄소, 수소, 질소, 황이 각각 94.7, 4.9, 0.1, 0.3 %의 중량비로 구성되어 있음을 확인하였는데, 300 °C부터 피치에 존재하는 산소와 결합하여 가스로 날라갔기 때문에 무게가 감소가 발생하였으며, 500 °C까지 이 반응이 지속되었음을 알 수 있다. 500 °C 이상의 온도에서는 산소가 대부분 반응하여 가스 발생이 거의 일어나지 않고, 피치는 탄화 과정을 거쳐 소프트카본의 구조로 변하게 되는 것을 알 수 있다. 그림 34 (b)에 나타난 DSC 결과에서 피치는 400 °C 이하의 온도에서는 흡열 반응이 일어나며 구조 변화에 따른 열 발생은 확인할 수 없었지만 200 ~ 350 °C 사이에서 흡열 반응이 가장 크게 일어나기 때문에 kneading 과정의 온도는 200 °C로 정하여 NG-K를 제조하였다.

조립화 흑연 제조에서 피치의 혼합 비율을 결정하기 위하여 피치 함량을 각각 10, 30, 50 wt%의 비율로 혼합하여 blending 조립화 방법으로 조립화 흑연을 제조하여 입자 크기 변화를 측정하여 그림 35에 나타내었다. NG-5와 평균 입자 크기( $d_{50}$ )은 5.2  $\mu\text{m}$ 이었으며, 피치를 10, 30, 50 wt%로 혼합하여 제조한 조립화 흑연의 평균 입자

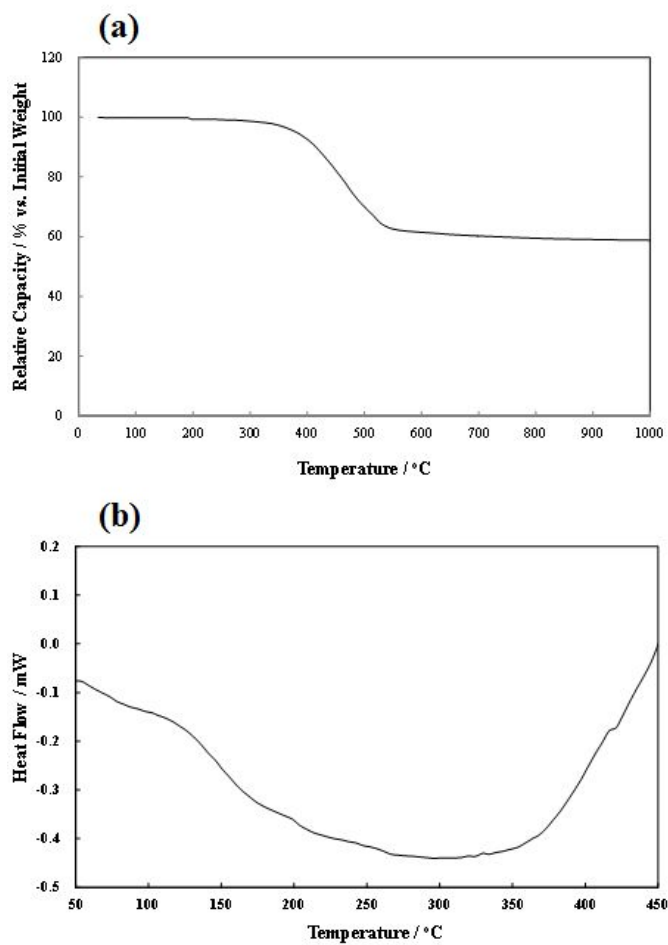


Fig. 34. Thermal properties of pitch used at granulation processes; (a) TGA and (b) DSC results.

크기는 각각 5.8, 8.0, 10.9  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다. 피치를 10 wt%로 혼합하여 제조한 조립화 흑연의 입도 분포는 NG-5와 유사하였고 입자 크기의 증가도 1  $\mu\text{m}$  내외로 측정되어 입자의 뭉침으로 인한 조립화 보다는 피치가 NG-5의 입자에 코팅되어 나타난 결과임을 알 수 있다. 반면 피치를 50 wt%로 혼합하여 제조한 조립화 흑연의 입도 분포는 NG-5에 비해 넓어졌으며 20  $\mu\text{m}$  이상의 입자 크기가 많이 형성되었음을 알 수 있다. 피치를 30 wt%로 혼합하여 제조한 조립화 흑연의 입도 분포는 NG-5에 비해 넓어졌으나 20  $\mu\text{m}$  이상의 입자가 많이 형성되지 않았음을 알 수 있다. 이 결과로 blending 조립화의 피치 혼합 비율은 30 wt%로 결정하였다. Kneading 조립화의 경우 kneading 과정에서 피치의 혼합 비율별로 입자 뭉침 현상을 확인하여 20 w%를 혼합 비율로 결정하였다.

조립화 흑연의 제조 시 열처리 온도는 피치의 구조 변화와 그에 따른 전기화학적 특성에 영향을 준다. 이에 조립화 흑연 제조에 사용된 피치를 700  $^{\circ}\text{C}$ 부터 1200  $^{\circ}\text{C}$ 까지 100  $^{\circ}\text{C}$  단위로 열처리 하여 전기화학 특성을 살펴보았다. 그림 36에는 열처리에 온도에 따른 소프트카본의 첫 번째 충·방전의 전압 변화 곡선을 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 소프트카본의 충전 용량은 증가하고 방전 용량은 감소하는 것을 알 수 있다. 열처리 온도에 따른 첫 번째 충·방전의 충전 용량, 방전 용량, 충·방전 효율을 정리하여 표 4에 나타내었다. 열처리 온도에 따른 소프트카본의 전기화학적 특성은 앞 장의 인산 처리한 소프트카본의 전기화학적 특성에서 알아보았듯이 1000  $^{\circ}\text{C}$  이하의 온도로 열처리한 소프트카본은 나노 기공에 의한 용량의 발현 때문이며, 이것에 의한 용량은 출력과 수명 특성 등의 전기화학적 성능이 나쁘기 때문에 음극물질로는 사용이 어렵다. 때문에 나

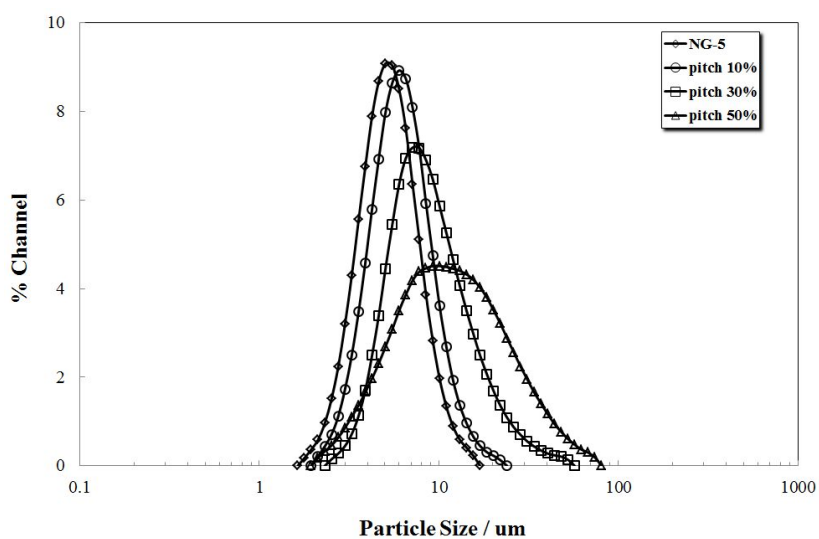


Fig. 35. Particle size distributions of NG-5 and granulated graphite prepared by blending granulation process according to the amount of pitch.



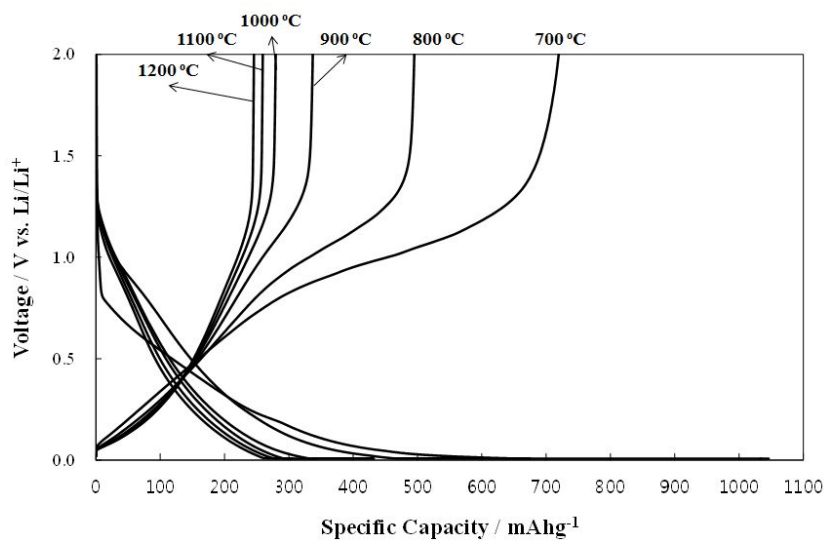


Fig. 36. Voltage profiles of soft carbon heat treated at different temperature range from 700 to 1200 °C .

Table 4. Electrochemical properties of soft carbon at first cycle. Soft carbon is heat treated from pitch at 1000 °C .

Heat treatment temperature (°C)	Charge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	Discharge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	Efficiency (%)
700	1046	720	68.8
800	675	495	73.3
900	432	337	78.0
1000	341	279	81.8
1100	306	259	84.6
1200	286	246	86.0

노 기공에 의한 용량 발현 ( $> 0.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ )이 없어지기 시작하는  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 열처리 온도로 결정하였다.

#### 4.2.2. 조립화 흑연의 구조적 특성

천연흑연의 높은 가역용량은 유지하면서 출력 특성과 수명 특성을 개선시키기 위한 목적으로 5  $\mu\text{m}$  크기의 천연흑연(NG-5)과 피치를 사용하여 조립화 흑연을 제조하였다. 조립화 흑연의 특성을 확인하기 위하여 NG-5와 인조흑연 (AG5C)의 특성과 비교하였다. AG5C의 평균 입자 크기는 NG-5와 유사한 5  $\mu\text{m}$ 이며 일본의 쇼와덴코에서 제조한 것을 사용하였다. 또한 현재 리튬이온전지는 휴대용 IT 제품의 전력원으로 가장 많이 사용되고 있으며 여기에 사용되는 음극물질은 평균 입자 크기가 15 ~ 20  $\mu\text{m}$ 인 천연흑연이 주로 사용되고 있다. 여기에 평균 입자 크기가 15  $\mu\text{m}$  (NG-15)인 천연흑연의 특성도 같이 비교하여 조립화 흑연의 개선된 성능을 알아보았다.

표 5에는 본 실험에서 사용한 흑연계 물질의 물성인 비표면적, 평균 입자 크기, 탭밀도를 나타내었다. 흑연계 물질 중 NG15의 비표면적이 2.7  $\text{g cm}^{-3}$ 으로 가장 낮고, 입자 크기( $d_{50}$ )는 15.5  $\mu\text{m}$ 로 가장 큰 것을 알 수 있다. 또한 NG-15의 탭밀도는 1.01  $\text{g cm}^{-3}$ 으로 가장 높은 값을 나타내었다. NG-B와 NG-K의 입자 크기( $d_{50}$ )은 각각 8.0과 10.3  $\mu\text{m}$ 로 NG-5의 5.2  $\mu\text{m}$ 보다 증가한 것을 확인할 수 있는데 이는 조립화 과정에 사용된 피치가 열에 의해 녹아 바인더 역할을 하여 NG-5 입자를 뭉치게 하여 나타낸 결과임을 알 수 있다. 입자 크기의 증가로 인해 NG-B와 NG-K의 비표면적 또한 4.1과 3.4  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 로 NG-5의 13.1  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 보다 감소한 것을 확인할 수 있다. 이렇게 조립화 인한 증가된 입자 크기는 음극 슬러리의 제조와 코팅 공정을 통한 음극 전극의 제조 공정에 유리할 수 있으며, 비표면적의 감소는 입자 표면에 형성되는 SEI의 양이 감소하여 첫 충전 시 발생하는 비

Table. 5. Results of surface area, particle size, and tap density of graphites.

Sample	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Particle size (μm)			Tap density (g/cm <sup>3</sup> )
		d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>	
NG-5	13.1	2.8	5.2	8.5	0.22
NG-B	4.1	4.6	8.0	17.0	0.66
NG-K	3.4	6.2	10.3	20.4	0.84
NG15	2.7	11.2	15.5	22.5	1.01
AG5C	2.9	3.4	5.5	9.0	0.86

가역 용량이 감소되어 충·방전 효율을 높일 수 있다는 장점이 될 수 있다. NG-B와 NG-K의 탭밀도는 각각 0.66과 0.84 g cm<sup>-3</sup>으로 NG-5의 0.22 g cm<sup>-3</sup>에 비해 증가하였는데, 이는 각 입자의 형상과 단면 형상의 관찰과 같이 설명하기로 한다.

흑연계 물질의 구조 분석을 위해 XRD를 측정하여 그림 37에 결과를 나타내었다. 모든 물질은 hexagonal symmetry를 가지는 전형적인 흑연의 구조를 나타내었으며 흑연 구조에서 나타나는 피크 이외의 것은 관찰되지 않았다. 이는 조립화 과정 이후 새로운 상이나 이 물질은 조립화 과정 이후 형성되지 않았다는 것을 알 수 있다. (002) 피크의 반값폭 (full width at half maximum, FWHM)을 조사한 결과, NG-B와 NG-K의 값이 각각 0.35, 0.33 °로 NG-5의 0.25 °에 비해 증가한 것을 확인하였다. 이는 조립화 과정에 사용된 피치가 1000 °C로 열처리하는 과정에서 저결정성의 소프트카본으로 변하여 나타난 결과임을 알 수 있다.

그림 38에는 NG-5, NG-B, NG-K, NG15, AG5C의 FE-SEM 사진을 나타내었다. 조립화 흑연의 원료로 사용된 NG-5는 전체적으로는 판상의 형상을 나타내고 있다.(그림 38 (a)) Blending 조립화 방법으로 제조된 NG-B는 NG-5보다 입자 크기가 증가한 것을 확인할 수 있으며, 전체적인 형상이 구형으로 바뀐 것을 알 수 있다.(그림 38 (b)) 이는 제조 과정에서 blade로 교반을 하면서 열처리하였기 때문인 것을 알 수 있다. 하지만 판상의 흑연이 관찰되어 균일하지 못한 교반이 일어났음을 알 수 있다. Kneading 조립화 방법으로 제조된 NG-K는 NG-B와는 다르게 전체적인 형상이 구형으로 바뀌었으며, 입자 크기도 NG-B보다 크다는 것을 알 수 있다.(그림 38 (c)) 이는 blending 조립화와는 다르게 kneading 조립화의 kneading 과정과 구형

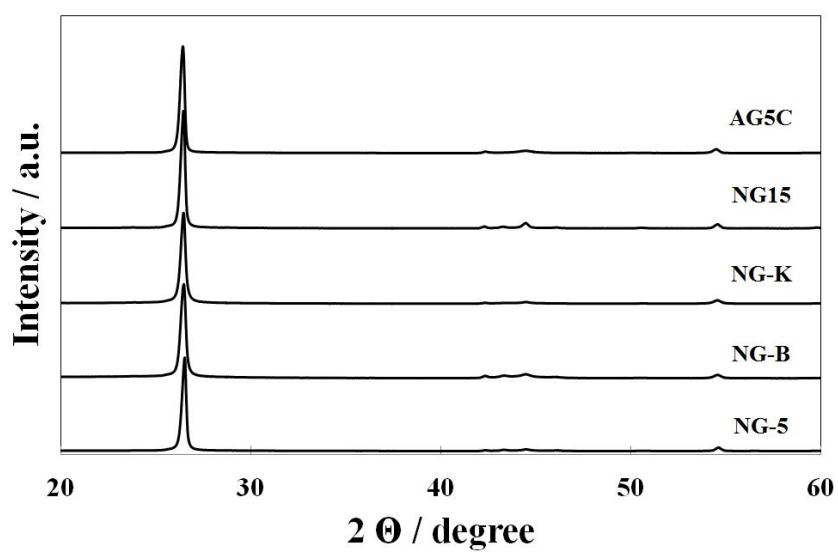


Fig. 37. XRD patterns for NG-5, NG-B, NG-K, NG15, and AG5C.

화 과정이 있기 때문으로 설명할 수 있다. Kneading 과정은 extruder를 이용하여 200 °C NG-5와 피치의 혼합물을 사출하는 단계로 이 온도에서는 앞서 피치의 열적 특성을 확인한 바와 같이 피치가 녹게 되는데, 이 때 녹은 피치가 바인더 역할을 하여 NG-5 입자를 뭉치게 하고, 뭉쳐진 혼합물은 수 cm의 크기로 사출되게 된다. 이 덩어리를 3000 rpm으로 회전하는 구형화 장비로 10 분간 구형화 과정을 거치게 된다. 이 때 구형화 장비의 blade가 회전하면서 혼합물의 형상을 구형으로 변화시키는 것이다. NG15는 구형화 과정을 거쳐 제조된 흑연으로 전체적인 형상은 구형이며 평균 입자 크기도 균일하다는 것을 알 수 있다.(그림 38 (d)) 인조흑연은 무정형의 형상을 나타내면 균일한 입자 크기를 나타내고 있다.(그림 38 (e))

표 5에서 조립화 흑연의 탭밀도가 증가한 것을 확인하였는데, 탭밀도는 흑연 입자의 형상, 입비 분포, 입자 밀도 등에 의해 영향을 받는다. NG-B와 NG-K의 탭밀도는 각각 0.66과 0.84 g cm<sup>-3</sup>으로 NG-5의 0.22 g cm<sup>-3</sup>에 비해 증가하였으나, NG-K의 탭밀도가 NG-B보다 높은 데, 탭밀도의 차이에 영향을 준 요인을 확인하기 위하여 NG-5, NG-B, NG-K의 입도 분포와 입자 단면 형상을 확인하였다. 그림 39에 나타난 NG-5, NG-B, NG-K의 입도 분포는 조립화 이후 입자 크기의 증가와 분포의 변화를 나타내고 있다. 표 5에서 확인하였듯이 조립화 이후 NG-B와 NG-K의 입자 크기는 증가하였으며, NG-K가 NG-B보다 더 커졌음을 알 수 있다. NG-5의 입도 분포는 2 ~ 15 µm 사이의 입자로 구성되어 있으며 조립화 흑연에 비해 입도 분포가 좁은 것을 확인할 수 있다. NG-B와 NG-K는 NG-5에 비해 입도 분포가 넓어졌으며, NG-B는 2 ~ 50 µm, NG-K는 4 ~ 50 µm의 입자로 이루어져 NG-K의 입도 분포가 NG-B보다는 좁았다. 이는 앞



에서 설명한 대로 NG-5와 피치 혼합의 균일성으로 설명할 수 있다. Blending 조립화는 NG-5와 피치이 혼합물을 열처리 과정동안 교반하여 조립화 하였고, kneading 조립화는 kneading 과정이 피치가 녹는 200 °C에서 진행되어 보다 균일한 혼합이 일어났기 때문에 NG-K에는 5 °C 이하의 입자가 거의 없어진 것이다. 입도 분포가 좁은 것은 입자끼리의 쌍임이 균일하여 탭밀도가 향상될 수 있다. 또한 FE-SEM에서 확인하였듯이 NG-B는 판상과 구형의 형상을 나타내는 반면 NG-K는 구형의 형상을 가지고 있어 NG-K의 탭밀도가 NG-B보다 높다는 것을 알 수 있다.

그림 40에는 NG, NG-B, NG-K의 단면을 FE-SEM으로 관찰한 것을 나타내었다. 입자 단면은 입자와 에폭시 수지를 혼합하여 120 °C의 온도에서 경화시킨 후, 이 덩어리를 입자단면제조기를 이용하여 Ar<sup>+</sup> etching을 12 시간 동안 실시하여 제조하였다. 그림 40 (a)에 나타난 NG-5의 입자단면은 판상의 형상을 잘 나타내고 있다. 입자 크기는 2 ~ 5 μm 정도이며, 1차원적인 입자의 형상을 나타내고 있다. 이는 흑연의 구조가 (110) 방향으로 sp<sup>2</sup>-혼성 궤도의 전자가 공유 결합을 탄소 탄소육각망상면을 형성하고 탄소 망면 상하에 위치하는 π 전자가 이들 망면을 상대적으로 결합력이 약한 van der Waals 결합을 하기 때문에, (002) 방향으로 입자가 성장하지 못한 것이다. 그림 40 (b)에 나타난 NG-B의 입자 단면 형상은 NG-5 입자끼리 뭉쳐져 있음을 알 수 있다. 하지만 입자 내부에는 빈 공간이 존재하고 있다. 이는 열처리 과정 동안 외부 압력이 없어서 피차가 녹으면서 단순히 입자를 뭉치게 하는 바인더 역할만 하였기 때문이다. 그림 40 (c)에 나타난 NG-K의 입자 단면 형상은 구형의 입자를 잘 나타내고 있으며 NG-B와는 다르게 입자 내부에 빈 공간이 없음을 알 수 있

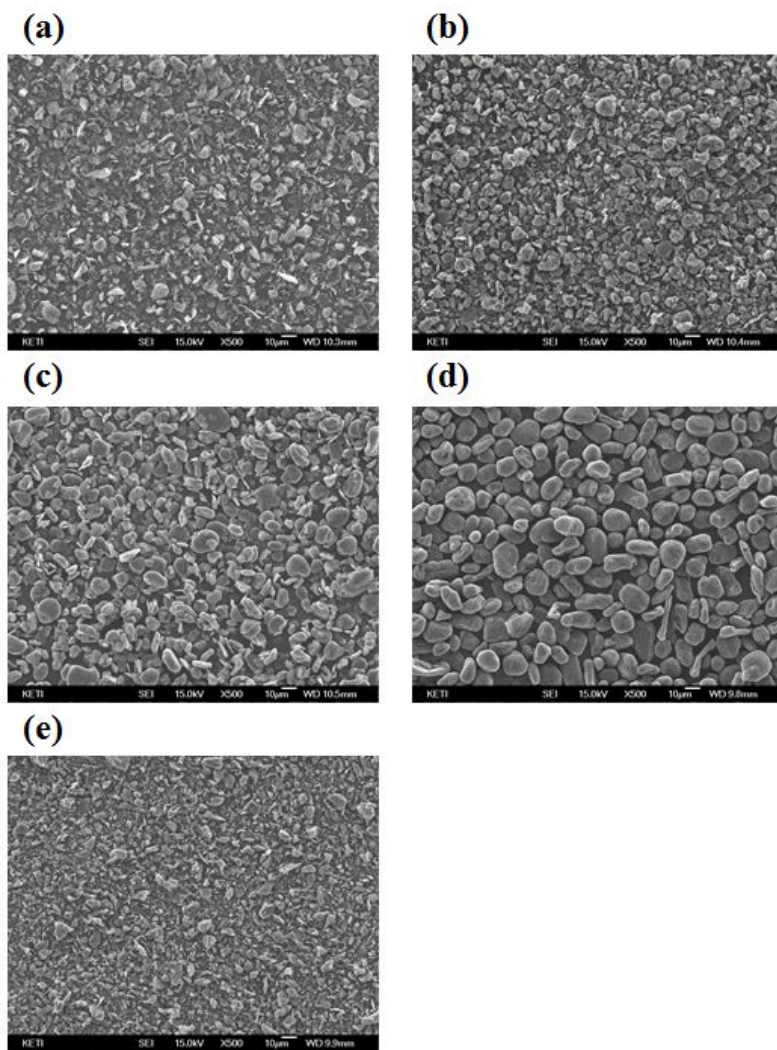


Fig. 38. FE-SEM images for graphites; (a) NG-5, (b) NG-B, (c) NG-K, (d) NG15, and (e) AG5C.

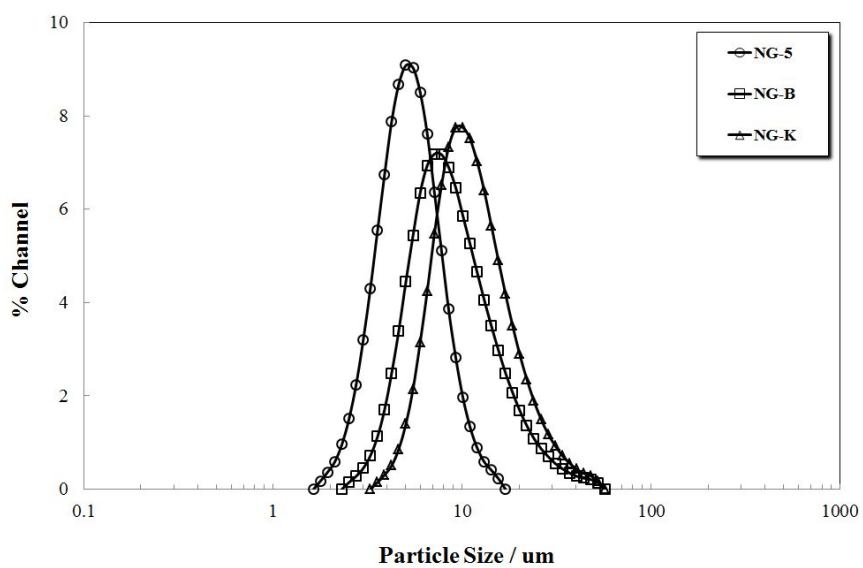


Fig. 39. Particle size distributions for NG-5, NG-B, and NG-K.

다. 이는 제조 과정 중의 kneading 단계에 사용된 extruder의 장비 구성으로 설명할 수 있다. Extruder는 두 개의 screw로 구성되어 있으며 이 것을 200 ℃의 온도로 유지할 수 있다. 이 screw가 맞물려 서로 반대 방향으로 회전하면서 NG-5와 피치의 혼합물을 압착하게 된다. 이 과정을 거치기 때문에 NG-K는 NG-5의 입자끼리 압착을 하게 되는 것이다. 입자 내부에 빈 공간이 있으면 입자 밀도가 낮아지게 되고, 탭밀도도 낮아지게 되는 것이다. NG-K의 탭밀도가 높은 것은 NG-B에 비해 구형의 입자 형상을 가지며, 입도 분포가 좁고, 입자 밀도가 높기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 탭밀도가 높다는 것은 입자끼리 치밀하게 쌓인다는 것을 나타내며, 이는 전극을 제조하는데 유리하다. 음극 전극을 제조는 슬러리를 집전체에 코팅하여 건조한 뒤 프레스를 통하여 압착하게 되는데, 이 때 전지 설계 조건에 따라 전극을 압착하여 설계된 두께로 압착한다. 탭밀도가 높은 물질은 전극 내에서도 입자가 치밀하게 쌓여 전극을 원하는 두께로 압착할 때 두께 변화가 크지 않고, 전극 내에 기공이 잘 유지되어 전해질의 함습이 잘 일어난다. 반면 탭밀도가 낮은 물질은 동일 양을 코팅하여도 전극의 두께가 크며, 전극 압착을 더 많이 해 주어야 한다. 이 때 과도한 전극의 압착은 입자의 파쇄 현상과 전극 내의 기공이 유지되지 못하여 전해질의 함습이 잘 일어나지 않게 된다. 전해질의 함습은 리튬이온전지의 성능과 직결되는 요인이기 때문에, 음극 물질의 탭밀도는 전지 성능에 영향을 줄 수 있는 중요한 요인이 된다.

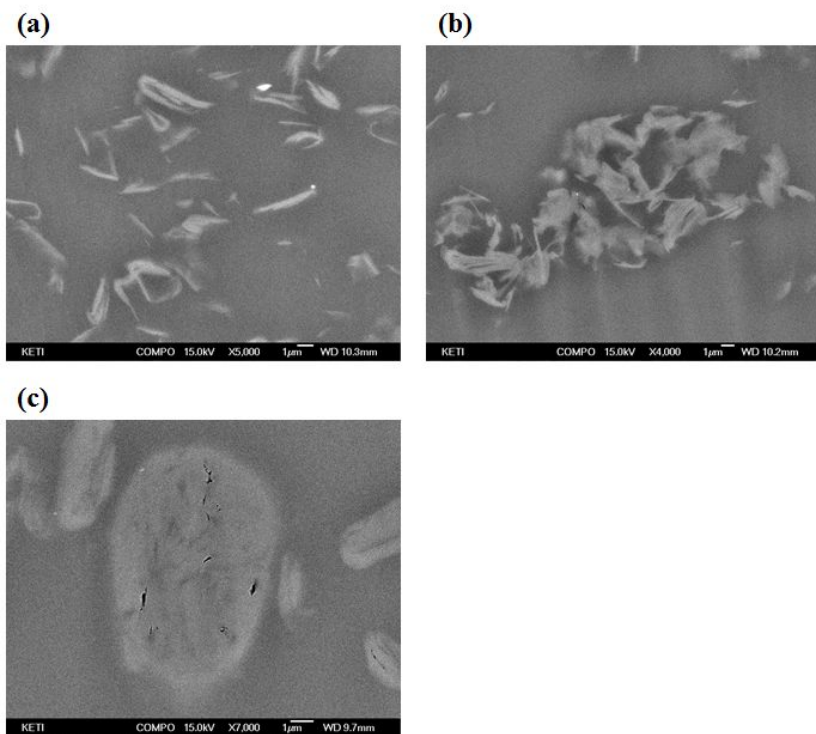


Fig. 40. Cross-sectional images for fine and granulated graphite; (a) NG-5, (b) NG-B, and (c) NG-K.

#### 4.2.3. 조립화 흑연의 전기화학적 특성

조립화 흑연의 첫 번째 충·방전의 전압 변화 곡선을 원료 물질인 NG-5와 비교하여 그림 41에 나타내었다. NG-5, NG-B, NG-K의 방전 용량은 각각 366, 355, 358 mAh g<sup>-1</sup>로 조립화 이후 방전 용량은 감소하는 경향성을 나타내었다. 이는 1000 °C로 탄화하여 조립화하였는데, 이 온도에서 탄화된 피치의 방전 용량은 앞서 설명하였듯이 300 mAh g<sup>-1</sup> 이하이기 때문에 방전 용량이 감소된 것을 알 수 있다. 충·방전 효율은 NG-5, NG-B, NG-K가 각각 84.9, 90.9, 88.1 %로 조립화 이후 증가한 것을 확인하였다. 충·방전 효율의 증가는 조립화 흑연의 비표면적 변화와 연관하여 설명할 수 있다. 첫 충전 시 전해액은 흑연 표면에서 분해되어 solid electrolyte interface (SEI)가 형성되게 되는데 이 SEI는 리튬이온이 포함된 전기화학 반응으로 형성된다. 이 반응은 비가역 반응으로 SEI 형성에 관여한 리튬이온은 이후 진행되는 충·방전 과정에는 참여하지 못하게 되기 때문에 SEI의 생성은 흑연 물질의 충·방전 효율에 직접적인 영향을 미치게 된다. 또한 SEI는 흑연의 표면에 형성되기 때문에 흑연 물질의 비표면적에 비례하여 형성되는데, 조립화 과정으로 흑연의 비표면적이 감소하였기 때문에 충·방전 효율이 증가하였다는 것을 알 수 있다.

조립화 흑연을 리튬이온전지의 음극 물질로 적용이 가능한지 확인하기 위하여, 현재 가장 많이 사용되고 있는 평균 입자 크기 15 µm의 구형 흑연 (NG15)과 평균 입자 크기 5 µm인 인조 흑연 (AG5C)의 전류 속도 (0.2, 1, 5 C)에 따른 방전 용량을 비교하였다. 측정된 결과는 그림 42와 표 6에 나타내었다. 0.2 C 방전 용량은 AG5C가 가장 낮게 나왔으며 천연 흑연인 NG-5와 NG15가 가장 높게 나왔다.

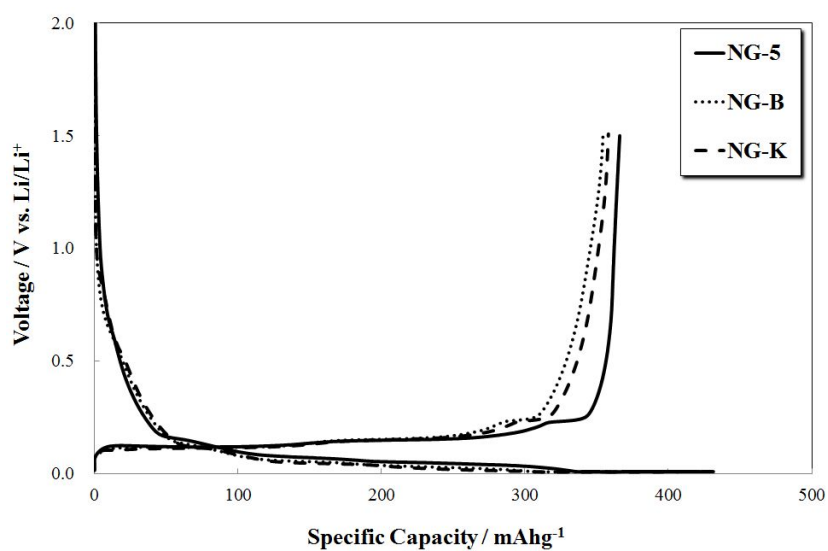


Fig. 41. Charge-discharge curves of first cycle for NG-5, NG-B, and NG-K.

조립화 흑연은 앞에서 설명한 바와 같이 피치에 의해 생성된 소프트카본으로 용량이 천연 흑연보다는 낮게 나왔다. 1 C의 전류로 방전한 NG-5, NG-B, NG-K, NG15, AG5C의 방전 용량 값은 각각 339, 341, 354, 362, 320 mAh g<sup>-1</sup>로 측정되었다. 또한 5 C의 전류로 방전한 용량 값은 각각 295, 296, 317, 203, 251 mAh g<sup>-1</sup>로 측정되었다. NG-K의 1 C와 5 C의 방전 용량이 NG-B보다 높은 것은 입자 단면형상에서 확인하였듯이, NG-B는 입자의 치밀도가 낮고 입자 내부에 빈 공간이 많기 때문에 입자간의 접촉에 의한 저항이 고, 반면 NG-K는 치밀도가 높고 내부에 빈 공간이 없어 입자간의 저항이 낮기 때문인 것으로 판단된다. 이 결과로 조립화 흑연의 1 C, 5 C 방전 출력 특성이 NG-5보다 향상된 것을 확인하였으며, 더욱이 상용 물질인 NG15와 AC5C에 비해서도 출력 특성이 향상되는 것을 확인하였다.

조립화 흑연의 수명 특성은 0.2 C의 전류 속도로 3회 충·방전을 실시한 후 0.5 C의 전류 속도로 50회의 충·방전을 실시하여 비교하였다 (그림 43). 50회 충·방전 뒤 NG-5의 방전 용량의 유지율은 79%였으며, 조립화 흑연인 NG-B와 NG-K는 각각 91, 88%의 용량을 유지하여 조립화 흑연의 수명 특성이 개선되는 것을 확인하였다. 조립화 흑연의 수명이 개선된 이유는 천연흑연의 표면에 소프트카본이나 하드카본으로 코팅하면 수명 특성이 개선되는 보고들이 있는데,[72] 조립화 흑연도 이와 마찬가지로 천연흑연의 표면에 피치가 1000 °C로 열처리된 소프트카본으로 코팅되었기 때문이다. 반쪽 전지는 리튬 포일을 상대 전극 물질로 사용하기 때문에 장기 수명 특성을 확인할 수가 없어, 상대 전극 물질로 LiFePO<sub>4</sub>를 사용하여 풀셀 전지를 제작하여 조립화 흑연의 장기 수명 특성을 평가하였다. 이



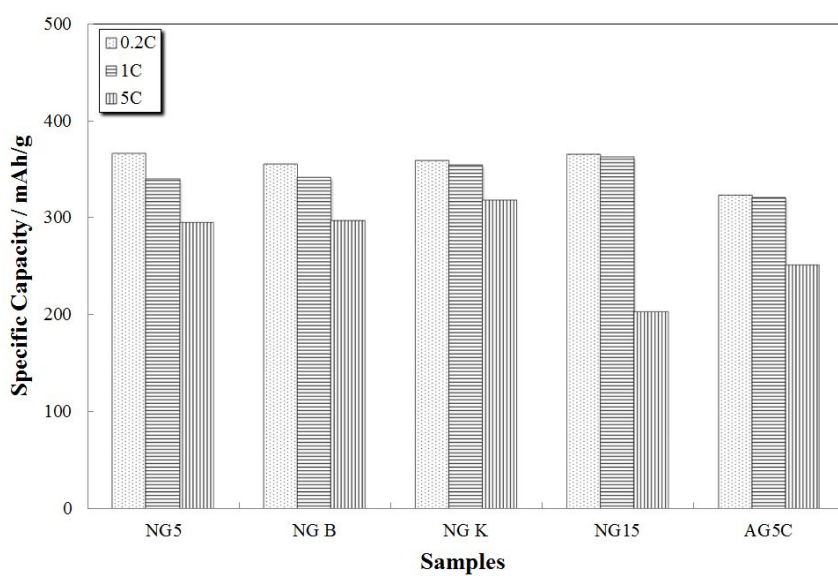


Fig. 42. Comparison of discharge capacities according to the current densities of NG-5, NG-B, NG-K, NG15, and AG5C.

Table 6. Electrochemical properties of NG-5, NG-B, NG-K, NG15, and AG5C.

Sample	0.2C (first cycle)		Discharge Capacity (mAh/g)	
	Capacity (mAh/g)	Efficiency (mAh/g)	1C (360 mA g <sup>-1</sup> )	5C (1800 mA g <sup>-1</sup> )
NG-5	366	84.9	339	295
NG B	355	90.9	341	296
NG K	358	88.1	354	317
NG15	365	93.1	362	203
AG5C	323	91.5	320	251

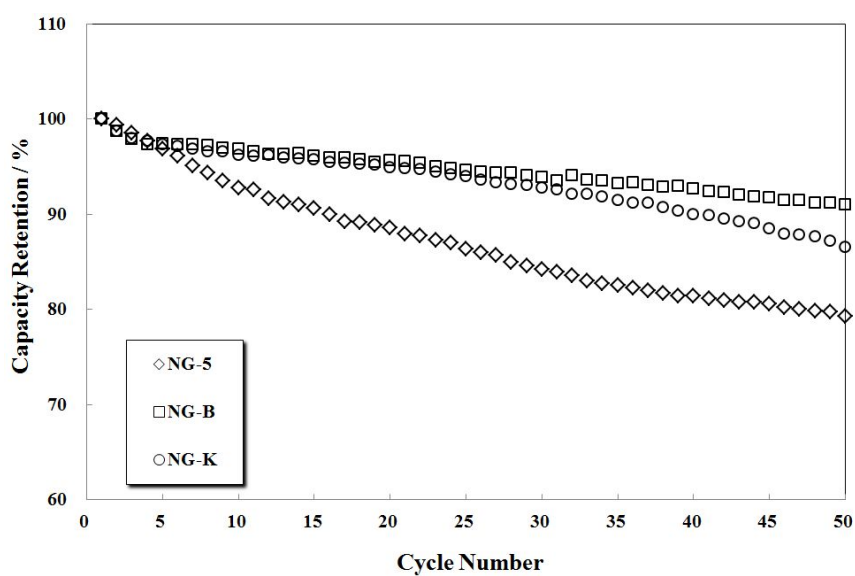


Fig. 43. Cyclic performances for NG-5, NG-B, and NG-K during 50 cycles at current density of 0.5 CmA.

때 실제 전지에 사용되는 상용 물질인 NG15와 NG-K를 전극 물질로 사용하여 비교하였다. 이 때 전류 속도는 1 C로 충·방전을 실시하였다. 그림 44에 나타난 바와 같이 200회 충·방전 후 NG-K와 NG15는 모두 95 %을 용량을 유지하는 것을 확인하여 조립화 흑연의 장기 수명 특성이 현재 상용화된 천연 흑연과 유사함을 확인하였다.

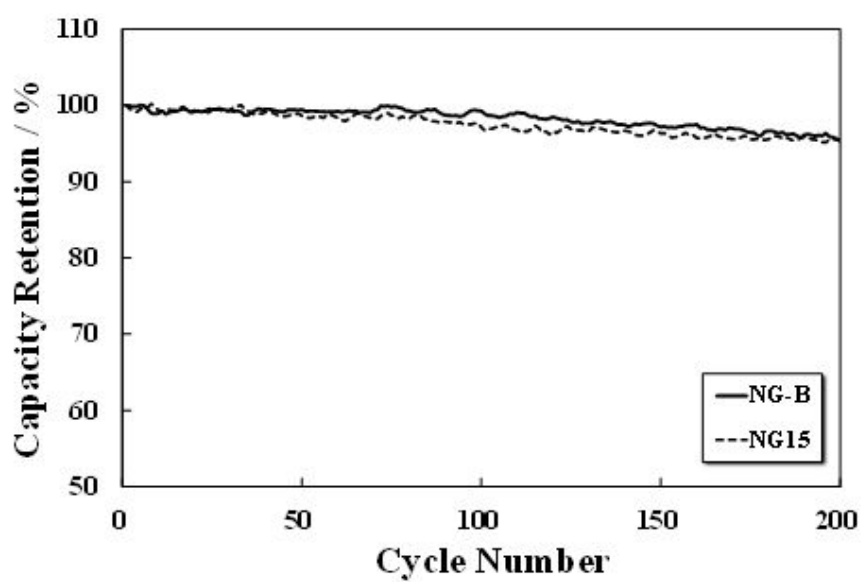


Fig. 44. Cyclic performance of full cell employing NG-B and NG15 anodes and LiFePO<sub>4</sub> cathode at current density of 1 CmA.

#### 4.2.4. 조립화 흑연의 열적 특성

충전된 음극 물질의 열적 특성은 리튬이온전지의 안전성에 직결되는 요인으로 특히 음극 물질 표면에 형성되는 SEI의 분해 발열량은 양극과 음극의 내부 단락에 의한 열폭주 현상의 시작되는 반응으로 이 발열량을 낮게 하는 것이 전지의 안전성을 확보하는 데 중요하다. 이와 같은 이유로 조립화 흑연의 열적 특성을 확인하기 위하여 0.2 C의 전류 속도로 0.01 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)로 정전류 충전을 한 다음, 0.01 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전위에서 0.01 CmA에서 종료되는 정전압 충전을 실시하여 충전된 음극 물질을 준비하였다. 비교 물질로는 NG-5, NG15를 사용하였으며, 이들 물질도 위와 같은 방법으로 시료를 준비하였다. 충전된 음극 물질은 수분 함량이 10 ppm 이하로 유지되는 글로브박스에서 반쪽 전지를 해체하여 집전체인 구리 호일에서 긁어내어 준비하였다. 긁어낸 후 10 분간 시료를 건조하여 전해질의 용매를 제거하였다. 이후 높은 압력에서도 견딜 수 있는 내압용 pan에 시료를 옮긴 후 밀봉하여 외부 오염을 차단하였다. 이후 시차열량분석기 (differential scanning calorimeter, DSC)를 이용하여 시료의 열적 특성을 측정하였으며 측정 조건은 25 °C에서 400 °C까지의 온도 범위에서 승온 속도는 5 °C min<sup>-1</sup>로 하였다.

그림 45에 80 ~ 400 °C에서 측정된 충전 상태의 NG-5, NG-B, NG-K, NG15의 열적 특성을 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이 충전된 흑연의 열적 특성은 80 °C 부근부터 발열 반응이 시작되어 350 °C 정도까지 계속되며 특히 200 ~ 300 °C의 온도 범위에서 가장 높은 발열 반응이 일어나는 특징을 보여주고 있다. 리튬이 삽입된 흑연의 열적 특성은 세 가지의 온도 범위에서 각기 다른 반응을

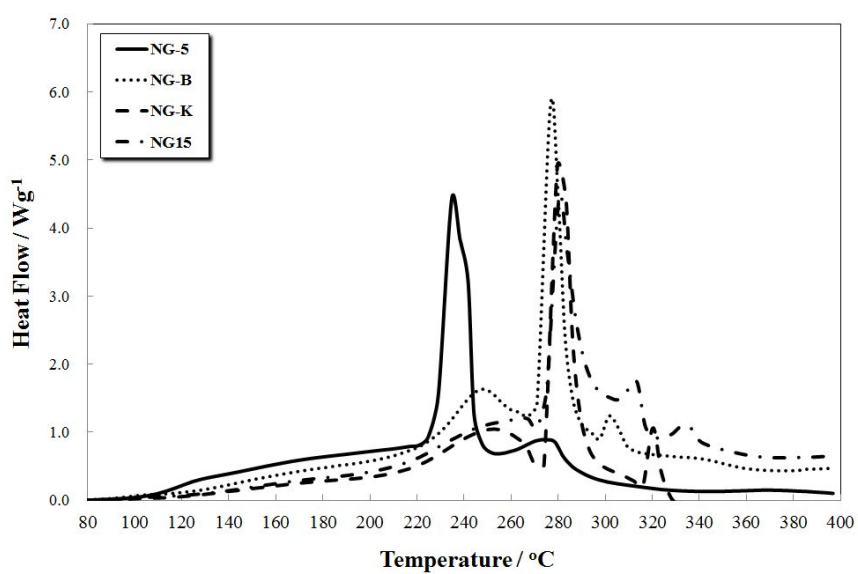


Fig. 45. DSC results for NG-5, NG-B, NG-K, and NG15 at the temperature range from 80 °C to 400 °C .

나타낸다. 80 ~ 140 °C에서는 흑연 표면에 형성되어 있는 SEI가 분해되면서 발열 반응을 나타내며, 140 ~ 200 °C에서는 흑연에 삽입된 리튬이 흑연 표면으로 이동하여 흑연 표면에 남아있는 바인더와 전해질의 용질과 반응하면서 새로운 표면 피막을 형성하는 발열 반응을 나타낸다. 마지막으로 200 °C 이상에서는 흑연에 남아있는 나머지 리튬이 빠져나오면서 흑연 구조가 붕괴되는 반응이 일어나며 그림 45에 나타난 바와 같이 가장 큰 발열 반응을 나타낸다.[75-78] 각 시료의 SEI 분해에 의한 발열량을 확인하기 위하여 그림 46에는 80 ~ 200 °C 사이의 그래프를 확대하여 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 NG-5, NG-B, NG-15, NG-K의 순서로 발열 반응이 낮은 것을 알 수 있다. SEI는 흑연 표면에 전해질이 분해되어 생성되는 유기 무기 복합 피막으로 흑연의 비표면적에 비례하여 생성량이 많아진다. 때문에 비표면적이 가장 높은 NG-5의 발열 반응이 가장 높은 것을 알 수 있다. 한편 천연흑연의 표면에 비정질 탄소로 코팅한 물질에서 SEI에 의한 발열 반응이 낮아진다는 보고들이 있는데, 조립화 흑연에서도 그와 같은 현상을 확인할 수 있다. 특히 NG-K는 NG15에 비해 비표면적이 높지만 SEI의 발열량은 더 낮은 것을 알 수 있는데, 표면에 코팅된 소프트카본에 의한 효과로 설명할 수 있다. 표 7에는 80 ~ 140 °C에서의 발열량과 200 °C 이상에서 발생하는 발열 반응의 onset 온도를 비교하여 나타내었다. 80 ~ 140 °C 범위에서의 발열 반응은 SEI의 분해 반응에 의한 것으로 NG-5, NG-B, NG-15, NG-K의 순서로 낮아지는 것을 알 수 있다. NG-B와 NG-K가 NG-5에 비해 SEI의 분해 발열량이 줄어든 것을 알 수 있다. 또한 200 °C 이상의 발열 반응은 리튬이 흑연 입자 밖으로 빠져 나오면서 발생하는 흑연 구조 붕괴와 관련된 것으로 흑연 입자가 클수록



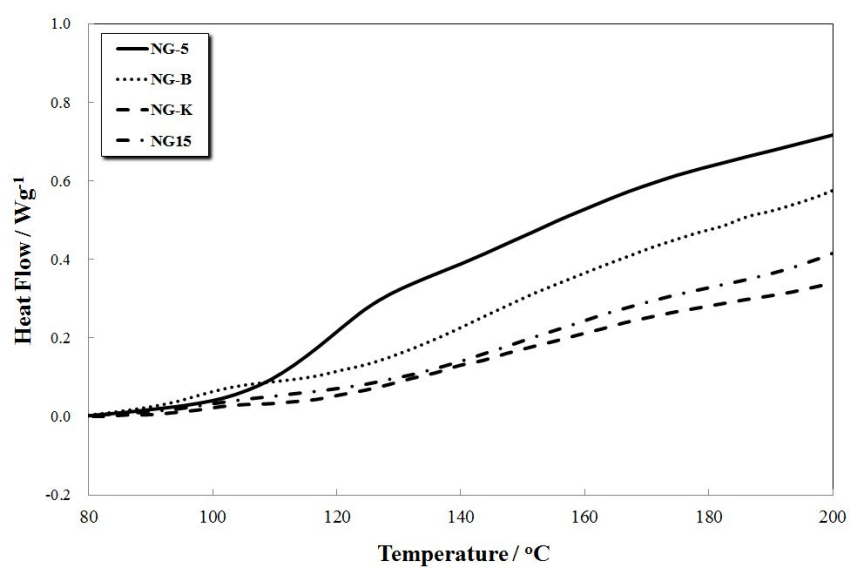


Fig. 46. DSC results for NG-5, NG-B, NG-K, and NG15 at the temperature range from 80 °C to 200 °C .

onset temperature가 높았다. Onset temperature는 NG-5, NG-B, NG15, NG-K의 순서로 높은 것을 알 수 있는데, 이는 조립화로 흑연의 입자 크기가 커졌기 때문인 것을 알 수 있다. 또한 NG-K는 NG15와 비교하여 SEI의 분해 발열량이 낮고 onset 온도가 높아 열적 특성이 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

Table 7. Thermal properties of charged graphite electrode.

Sample	Heat generation (J/g, 80~140 °C)	Onset temperature (°C,>200°C)
NG-5	107.2	225
NG B	67.6	267
NG K	31.2	274
NG15	40.5	271

## 5. 결론

본 연구에서는 리튬이온전지의 음극소재로 사용되는 소프트카본과 천연 흑연 소재의 개질이 전기화학적 특성 변화에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 소프트카본은 전구체인 코크스에 인산을 함량별로 첨가하여 900 °C에서 열처리하는 방법으로 개질하였으며, 천연 흑연은 입자 크기가 5  $\mu\text{m}$ 인 천연 흑연 입자와 피치를 혼합하여 다른 두 가지 방법으로 조립화 흑연을 제조하는 방법으로 개질하였다. 인산을 처리하여 개질한 소프트카본의 방전 용량이 증가하였으며, 이는 인산 처리로 인해 소프트카본에 형성된 C-O-P 결합과 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있었다. 인산 처리로 인한 소프트카본의 구조적 특성과 전기화학적 성능과의 상관 관계를 정리하면 다음과 같다.

(1) 인산 처리로 phosphorus와 oxygen이 소프트카본 입자 내부로 이동하여  $\text{PO}_x$  ( $0 < x \leq 4$ ) 형태로 존재하고, 열처리 과정 동안 graphene edge에 C-O-P 결합이 형성된다. 이 결합은 열처리 과정 동안 graphene의 성장의 억제하여 domain의 크기가 인산 처리를 하지 않은 소프트카본보다 작게 된다. Domain과 domain 사이에 나노 기공이 형성되는데 결과적으로 나노 기공이 인산 처리로 인해 증가하게 되며 이는 인산 처리함량에 비례하여 증가하게 된다.

(2) 인산 처리로 인해 소프트카본 내부에 형성된 나노 기공은 리튬이온이 저장 공간으로 작용하게 되어 가역 용량은 증가하게 된다. 또한 인산 처리량에 비례하여 나노 기공의 형성이 증가하기 때문에 가역 용량도 인산 처리함량에 비례하여 증가하게 된다. 리튬 이온이

나노 기공에 삽입되는 전위는 0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 근처이며 방전될 때는 0.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이상에서 탈리되는 hysteresis 반응 특성을 나타낸다.

(3) 나노 기공에 삽입·탈리되는 리튬이온의 가역성은 인산을 2 wt%로 처리한 소프트카본이 가장 우수하다.

조립화 흑연은 blending 조립화와 kneading 조립화의 두 가지의 방법으로 제조하였으며, 제조 방법에 따라 특성은 구조적, 전기화학적, 열적 특성에 대해 분석하였다. 조립화 방법으로 비표면적이 감소하고 탭밀도가 증가하여 음극소재로 사용되기 위한 물성은 개선하였지만 blending 조립화로 제조한 조립화 흑연은 입자 내부에 빈 공간이 존재하여 탭밀도가 kneading 조립화로 제조한 조립화 흑연보다 낮았다. Kneading 조립화로 제조한 조립화 흑연은 kneading 과정으로 입자간의 압착이 되어 내부에 빈 공간이 없으며, 구형화 과정으로 입자의 형상이 구형으로 바뀌어 탭밀도가 향상되었다. 조립화 흑연의 전기화학적 특성은 비표면적 감소로 인해 초기 충·방전 효율이 증가하였으며, 방전 용량도 355 mAh g<sup>-1</sup>을 유지하였다. 특히 kneading 조립화로 제조한 조립화 흑연은 5 CmA에서의 방전에서 317 mAh g<sup>-1</sup>의 용량을 발현하여 우수한 고율 특성을 나타내었다. 열적 특성은 조립화 흑연 모두 SEI의 분해 발열량이 감소하고, 흑연 구조 붕괴에 의한 onset temperature가 증가하여 열적 특성이 개선되었으며 이는 피치 코팅에 의한 효과임을 확인하였다.

## 참고 문헌

1. J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001)
2. M. Winter and R.J. Brodd, *Chem. Rev.*, **104**, 4245 (2004)
3. S.J. Gerssen-Gondelach and A.P.C. Faaij, *J. Power Sources*, **212**, 111 (2012)
4. Y. Sato, k Nagayama, Y. Sato, and T. Takamura, *J. Power Sources*, **189**, 490 (2009)
5. C.K. Back and J. Prakash, *Thermochimica Acta*, **520**, 93 (2011)
6. M. Yoshio, R. J. Brodd, and A. Kozawa, *Lithium-ion batteries: science and technologies*, Springer, Chap. 22, p 427 (2009)
7. Y. S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, and J. Maier, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1873 (2007)
8. H. Habazaki, M. Kiriu, and H. Konno, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1275 (2006)
9. L. J. Fu, H. Liu, C. Li, Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, and H. Q. Wu, *Solid State Sci.*, **8**, 113 (2006)
10. S. Komaba, M. Watanabe, H. Groult, and N. Kumagai, *Carbon*, **46**, 1184 (2008)
11. T. Nakajima, *J. Fluorine Chem.*, **128**, 277 (2007)
12. J. Shim and K. A. Striebel, *J. Power Sources*, **164**, 862 (2007)
13. M. S. Park, J. H. Kim, Y. N. Jo, S. H. Oh, H. S. Kim, and Y. J. Kim, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17960 (2011)
14. M. Yoshio, H. Wang, and K. Fukuda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **115**,

4335 (2003)

15. M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1754 (2004)
16. I. Mochida, C.H. Ku, S.H. Yoon, and Y. Korai, *J. Power Sources*, **75**, 214 (1998)
17. S.J. Lee, M. Nishizawa, and I. Uchida, *Electrochim. Acta*, **44**, 2379 (1999)
18. 8. T. Tran, B. Yebka, X. Song, G. Nazri, K. Kinoshita, and D. Curtis, *J. Power Sources*, **85**, 269 (2000)
19. K. Sato, M. Nouguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, *Science*, **264**, 556 (1994)
20. J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J.S. Xue, *Science*, **270**, 590 (1995)
21. K. Tatsumi, T. Akai, T. Imamura, K. Zaghib, N. Iwashita, S. Higuchi, and Y. Sawada, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1923 (1996)
22. M. Noel and V. Suryanarayanan, *J. Power Sources*, **111**, 193 (2002)
23. A. Concheso, R. Santamaria, R. Menendez, R. Alcantara, P. Lavela, and J.L. Tirado, *J. Power Sources*, **161**, 1324 (2006)
24. Y.J. Kim, H.J. Yang, S.H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, and C.H. Ku, *J. Power Sources*, **113**, 157 (2003)
25. F. Bonino, S. Brutti. Michele Piana, S. Natale, B. Scrosati, L. Gherghel, and K. Mullen, *Electrochim. Acta*, **51**, 3407 (2006)
26. M. S. Whittingham, *Science*, **192**, 1129 (1976)
27. K. Mitzushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough,

- Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980)
28. H. F. Wang, Y. I. Jang, B. Y. Huang, D. R. Sadoway, Y. T. Chiang, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 473 (1999)
29. E. Endo, T. Yasuda, A. Kita, K. Yamaura, K. Sekai, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1291 (2000)
30. G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, *Solid State Ionics*, **83**, 167 (1996)
31. T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.*, 642 (2001)
32. B. J. Hwang, Y. W. Tsai, D. Carlier, G. Ceder, G. Chem. Mater., **15**, 3676 (2003)
33. M. M. Thackeray, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, N. Li, S. A. Hackney, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2257 (2005)
34. M. H. Rossouw, D. C. Liles, M. M. Thackeray, *J. Solid State Chem.*, **104**, 464 (1993)
35. P. Kalyani, S. Chitra, T. Mohan, S. Gopukumar, *J. Power Sources*, **80**, 103 (1999)
36. G. Amatucci, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, K31 (2002)
37. Y. S. Lee, M. Yoshio, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A155 (2001)
38. Dong H. Jang, Young J. Shin, and Seung M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 22204 (1996)
39. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997)
40. S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. M. Chiang, *Nat. Mater.*, **1**, 123



(2002)

41. N. Ravet, A. Abouimrane, M. Armand, M. *Nat. Mater.*, **2**, 702

(2003)

42. Harry Marsh, *Introduction to Carbon Science*, Butterworths, Chap. 1, p1 (1989)

43. M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, *Carbon*, **38**, 183 (2000)

44. A. A. Ogale, C. Lin, D. P. Anderson, K. M. Kearns, *Carbon*, **40**, 1309 (2002)

45. W. Jiang, T. Tran, X. Song, K. Kinoshita, *J. Power Sources*, **85**, 261 (2000)

46. S. J. Lee, M. Nishizawa, I. Uchida, *Electrochim. Acta*, **44**, 2379 (1999)

47. J. S. Xue, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3668 (1995)

48. E. Buiel, J. R. Dahn, *Electrochim. Acta*, **45**, 121 (1999)

49. M. Nagao, C. Pitteloud, T. Kamiyama, T. Otomo, K. Itoh, T. Fukunagga, K. Tatsumi, R. Kanno, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A914 (2006)

50. R. A. Huggins, *J. Power Sources*, **81-82**, 13 (1997)

51. Z. P. Guo, J. Z. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou, *J. Power Sources*, **146**, 448 (2005)

52. I.-S. Kim, P. N. Kumta, G. E. Blomgren, *Electrochem. Solid State Lett.*, **3**, 493 (2000)

53. P. Limthongkul, Y.-I. Jang, N. J. Dudney, Y.-M. Chiang, *J. Power Sources*, **119-121**, 604 (2003)

54. I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, G. Yushin, *Science*, **334**, 75 (2011)
55. M. M. Thackeray, W. I. F. David, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 785 (1982)
56. P. Piozot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, *Nature*, **407**, 496 (2000)
57. H. Yan, Z. Zhu, D. Zhang, W. Li, Qilu, *J. Power Sources*, **219**, 45 (2012)
58. S. W. Woo, K. Dokko, K. Kanamura, *Electrochim. Acta*, **53**, 79 (2007)
59. K. Xu, *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004)
60. M. Ue, A. Murakami, S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1385 (2002)
61. S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **164**, 351 (2007)
62. P. Arora, Z. J. Zhang, *Chem. Rev.*, **104**, 4419 (2004)
63. K. Sato, M. Nouguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, *Science*, **264**, 556 (1994)
64. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, *Science*, **270**, 590 (1995)
65. K. Tatsumi, T. Akai, T. Imamura, K. Zaghib, N. Iwashita, S. Higuchi, and Y. Sawada, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1923 (1996)
66. A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, R. P. Socha, J. Gurgul, and M. Wisniewski, *Carbon*, **46**, 2113 (2008)
67. R. Imamura, K. Matsui, S. Takeda, J. Ozaki, and A. Oya, *Carbon*, **37**, 261 (1999)

68. Y. J. Lee and L. R. Radovic, *Carbon*, **41**, 1987 (2003)
69. D. W. Mckee, C. L. Spiro, and E. J. Lamby, *Carbon*, **22**, 285 (1984)
70. A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, and T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1041 (1995)
71. I. Mochida, C. H. Ku, and Y. Korai, *Carbon*, **39**, 399 (2001)
72. L. J. Fu, H. Liu, C. Li, Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, and H. Q. Wu, *Solid State Sci.*, **8**, 113 (2006)
73. S. Komaba, M. Watanabe, H. Groult, and N. Kumagai, *Carbon*, **46**, 1184 (2008)
74. M. Yoshio, H. Wang, and K. Fukuda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **115**, 4335 (2003)
75. H. Yang, H. Bang, K. Amine, and J. Prakash, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A73 (2005)
76. T. Doi, L. Zhao, M. Zhou, S. Okada, and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **185**, 1380 (2008)
77. Y. S. Park, H. J. Bang, S. M. Oh, Y. K. Sun, and S. M. Lee, *J. Power Sources*, **190**, 553 (2009)
78. Y. S. Park and S. M. Lee, *Electrochim. Acta*, **54**, 3339 (2009)

## **Abstract**

Carbonaceous materials have been widely used in lithium ion batteries as anode materials since the batteries were first commercialized by Sony in 1991. The carbon anodes can be classified by their structural characteristics into two categories. One is graphitic carbon such as natural graphite and artificial graphite. The other is non-graphitic carbon, which consists of soft carbon and hard carbon. Natural graphite with a high reversible capacity and a low production cost is mostly used anode materials in lithium ion batteries for the mobile IT applications, and soft carbon with a high rate-capability and an excellent cyclic performance is used in lithium ion batteries for hybrid electrical vehicles. Nevertheless, it still needs to develop anode materials with further improved electrochemical properties for increasing energy density and power density of lithium ion batteries. In this study, the microstructures of soft carbon and natural graphite were modified to enhance their electrochemical properties and the correlation between structural and electrochemical characteristics was investigated.

Soft carbons were prepared by heat-treatment of cokes with different amounts of phosphoric acid (2, 4.5, and 10 wt% vs. cokes) at 900 °C to be used as anode materials for lithium ion batteries. From electrochemical measurements combined with structural analyses, we confirmed that abundant nano pores were existed in the microstructure of soft carbons prepared with the phosphoric acid, which are

responsible for further lithium ion storage. Significant increase in reversible capacity of soft carbon was attained in proportion to added amount of the phosphoric acid. We also demonstrated the effect of structural modification with phosphoric acid on electrochemical performance of soft carbon to elucidate the origin of additional capacity.

Two different types of granulated graphites were synthesized by blending and kneading of natural graphite with pitch followed by sintering methods. The electrochemical performances of granulated graphites were investigated as anode materials for use in Li-ion batteries. The blending type granulated graphite possesses a large amount of cavities and voids, while the kneading type granulated graphite has a relatively compact microstructure, which is responsible for a high tap density. Both granulated graphites show improved the initial coulombic efficiencies as a result of decrease of surface area by the granulations. In particular, the kneading type granulated graphite exhibits an excellent rate-capability without significant capacity loss. In addition, the thermal stabilities of both granulated graphites were also improved, which could be attributed to the decrease of active surface area due to pitch coating.

*keywords : lithium ion batteries, anode materials, modification, high capacity, soft carbon, natural graphite*

Student Number : 2002-21411

Name : Jo, Yong Nam